

N° d'ordre

497

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'Ingénieur Docteur

par

Gilles POMEY

Ingénieur des Arts et Manufactures

1^{re} Thèse :

Étude des alliages Fer - Chrome voisins de la composition équiatomique

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté :

Applications récentes des rayons X à l'étude des métaux

Soutenues le 17 Juin 1955 devant la Commission d'Examen :

Président : M. E. DARMOIS

Examineurs : MM. G. CHAUDRON

J. BENARD

N° d'ordre

497

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

Gilles POMEY

Ingénieur des Arts et Manufactures

1^{re} Thèse :

Étude des alliages Fer - Chrome voisins de la composition équiatomique

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté :

Applications récentes des rayons X à l'étude des métaux

Soutenues le 17 Juin 1955 devant la Commission d'Examen :

Président : M. E. DARMOIS

Examineurs : MM. G. CHAUDRON

J. BENARD

1955

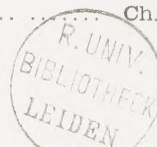
UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen M.J. PERÈS.

PROFESSEURS :

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE	T Physique générale et Radio-activité.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
R. LEVY	T Physiologie comparée.	PETIT	T Biologie maritime.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER	T Electronique générale.	GALLIEN	T Embryologie.
De BROGLIE	T Théories physiques.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T Chimie générale.	De CUGNAC	T Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	THELLIER	T Physique du Globe.
PERES	T Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT	T Electrochimie.
LAUGIER	T Physiologie générale.	L'HÉRITIER	T Génétique.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	GRIVET	T Radioélectricité.
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physiques Mathématiques.	THIRY	T Mécanique appliquée.
J. BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DURELL	T Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} JOLIO-CURIE ..	T Physique nucléaire et Radio-activité.	QUELET	T Chimie organique.
PLANTEFOL	T Botanique.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
CABANNES	T Recherches physiques.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
PREVOST	T Chimie organique.	JUNG	T Pétrographie.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT	T Chimie physique.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.).
WYART	T Minéralogie.	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSER	T Zoologie.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T Biologie végétale.	DESTOUCHES	Théories physiques.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	M. PRUVOST	T Géologie.
MONNIER	T Physiologie des fonctions.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T Géologie.	HOCART	T Minéralogie.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	MAY	T Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T Mécanique générale.	CHOQUET	T Calcul différent. et intégral.
COULOMB	T Physique du globe.	FELDMANN	T Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
CHRETIEN	T Chimie minérale	JOST	T Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T Zoologie.	FORTET	Calcul des probabilités.
KASTLER	T Physique.	SCHWARTZ	T Méth. math. de la physique.
EDHRUSSI	T Génétique.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	MALAVARD	T Aviation.
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T Calcul différentiel.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T Physique.	BENARD	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	BUVAT	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T Optique appliquée.	GELOSO	Chimie (P.C.B.).
Max MORAND	T Physique.	SOULAIRAC	Psychophysiologie.
SOLEILLET	T Physique.	ULRICH	Physiologie végétale.
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides.	MARÉCHAL	T Optique théor. et appliquée.
DANJON	T Astronomie.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
FROMAGEOT	T Chimie biologique.	CHADEFAUD	Botanique.
		DESTRIEU	Physique (M.P.C.).
		M ^{lle} Le BRETON	Physiologie générale.
		SALEM	Mathématiques générales.

Secrétaire Général Ch. MONIER.

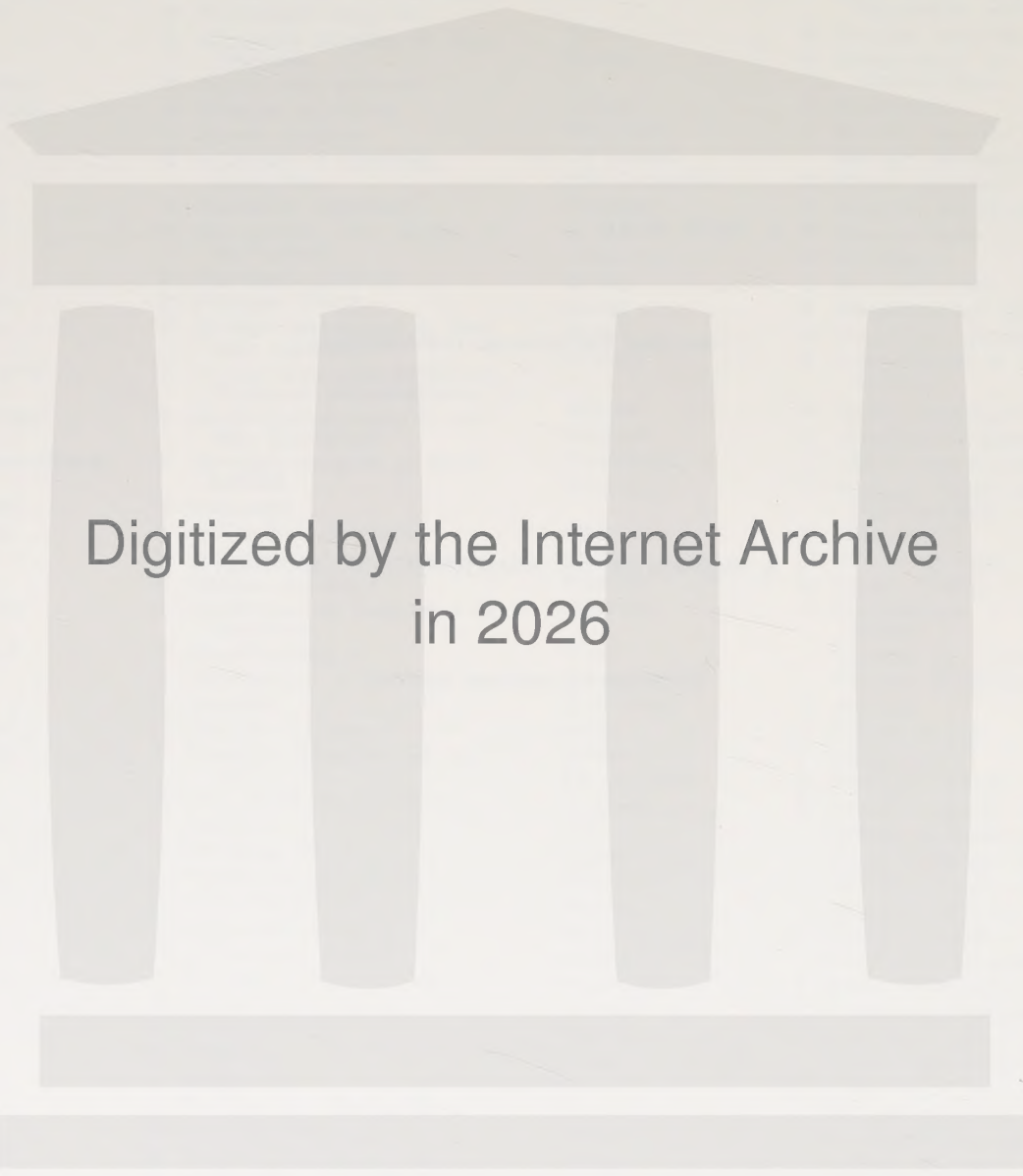


A MON PERE

en signe d'affectueuse reconnaissance

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. BASTIEN

Hommage de profonde gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552417_0029

AVANT - PROPOS

Ce travail a été essentiellement effectué dans les laboratoires de recherches de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures avec l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique puis de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, qui trouveront ici l'expression de notre gratitude.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Paul Bastien sous l'autorité de qui cette thèse a été conduite.

Nos remerciements iront aussi à la Régie Nationale des Usines Renault qui nous a autorisé à profiter des puissantes installations de ses laboratoires et en particulier à MM. Chateau, Mathon, Michel, Veragen, Le Roux et Cannet du Service des Recherches Scientifiques.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	7
Introduction	9

Première partie — PREPARATION DES ALLIAGES

Introduction.....	13
 I. — Choix des matières premières	
A - Fer	13
B - Chrome	14
C - Dosage des gaz	14
 II. — Préparation des éléments : fer et chrome	
A - Fer pur spécial	17
B - Chrome électrolytique	17
C - Etude du dégazage du chrome électrolytique	17
 III. — Préparation des alliages	
A - Alliages préliminaires	20
B - Première série d'alliages : 20 à 80 % en chrome	
1° - Matériaux et matériel	20
2° - Opérations	20
3° - Traitements thermiques et forgeage	21
4° - Analyses	22
C - Alliages très purs voisins de la composition équiatomique	
1° - Matériel et matériaux	22
2° - Opérations	23
3° - Traitement des alliages	24
4° - Analyse des alliages	24
5° - Homogénéité des alliages	24
D - Alliages complémentaires	26
Composition atomique des alliages	27

Deuxième partie — PROPRIETES DES ALLIAGES FER-CHROME DANS LE DOMAINE DES SOLUTIONS SOLIDES α

Introduction	29
I. — Propriétés des solutions solides α	
A - Densité des alliages fer-chrome	31
B - Dureté Vickers des alliages fer-chrome	31
C - Maille cristalline	32
D - Ferromagnétisme	32
E - Propriétés thermomagnétiques des alliages fer-chrome	32
F - Propriétés dilatométriques des alliages fer-chrome	36
G - Oxydation à l'air	42
II. — Etude de la transformation ordre-désordre des alliages voisins de la composition équiatomique	
A - Découverte du phénomène	
1° - Anomalie thermomagnétique	43
2° - Anomalie dilatométrique	44
B - Analyse thermique à loi linéaire	
1° - Thermomagnétométrie	50
2° - Dilatométrie	50
C - Etude précise de la transformation par maintiens isothermes	
1° - Thermomagnétométrie	53
2° - Dilatométrie isotherme	56
3° - Energie d'activation de la transformation	61
D - Diagramme des températures critiques et des points de Curie des alliages fer-chrome	
1° - Température de Curie en fonction de la température de maintien	61
2° - Etude en fonction de la teneur en chrome	61
3° - Diagramme complet	63
E - Conséquences dans le cas de cycles thermiques variés	64
F - Influence de l'écroissage à froid sur la transformation	65
G - Résultats des autres méthodes	
1° - Diffraction de rayons X	65
2° - Dureté	66
3° - Pouvoir thermoélectrique	66
4° - Moments magnétiques à saturation	70
5° - Analyse thermique	70
H - FeCr et Fe ₃ Cr	70
I - Conclusions	
1° - Généralités sur les méthodes d'étude d'une transformation ordre-désordre	73
2° - Généralités sur la nature de la transformation ordre-désordre	73
3° - Généralités sur les transformations ordre-désordre successives	74
4° - Influence de l'ordre sur les propriétés	74

Troisième partie — ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ DES ALLIAGES FER-CHROME

Introduction	77
I. — Propriétés de la phase sigma	
A - Propriétés physiques	78
B - Diagramme de diffraction de rayons X et rappel de la structure cristallographique	78
C - Rappel de la structure électronique	80
II. — Caractères généraux de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$	
A - Cas des alliages ne présentant qu'une phase à l'équilibre	
1° - Etude de la germination de la phase σ	82
2° - Croissance de sigma	84
3° - Absence de diffusion à grande distance	84
4° - Fragilité de sigma	85
5° - Identification micrographique de la phase σ	86
6° - Etude morphologique de la phase σ	87
7° - Influence des facteurs métallurgiques	89
8° - Transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ à haute température	90
B - Alliages pouvant présenter deux phases à l'équilibre	
1° - Identification de la phase σ	91
2° - Aspect micrographique	91
III. — Analyse thermique à températures variables	
A - Thermomagnétométrie	93
B - Dilatométrie différentielle	
1° - Courbes dilatométriques des pseudo-équilibres ($\alpha + \sigma$)	94
2° - Cycles accompagnés de transformation $\sigma \rightleftharpoons \alpha$	94
C - Diagramme dilatation-température	108
IV. — Etude isotherme et cinétique de la transformation	
A - Choix des méthodes expérimentales	111
B - Mesure de la force magnétique d'arrachement	111
C - Contrôle par mesure de la dureté	115
D - Dilatométrie isotherme	
1° - Méthode expérimentale et allure des courbes	117
2° - Amplitude de la contraction $\alpha \rightarrow \sigma$	117
3° - Vitesse de transformation	118
4° - Aperçu sur la cinétique des alliages à transformation σ partielle	123
5° - Diagramme d'équilibre	124
6° - Energie d'activation	124
E - Pouvoir thermoélectrique	129
F - Conclusions	129
CONCLUSIONS GENERALES	131
BIBLIOGRAPHIE	133
FIGURES (5 et 6, 32 à 83)	137

R É S U M É

Le Professeur P. Bastien m'avait donné comme sujet l'étude de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ que présentent les alliages fer-chrome au voisinage de la composition 50 %. Pour aborder ce travail, il fallait d'abord définir l'état initial, ce qui m'a conduit à mettre en évidence l'existence d'une transformation ordre-désordre, $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$, que j'ai alors étudiée et dont les résultats constituent la première moitié de ce Mémoire.

Il m'a été possible alors de suivre séparément les transformations $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$ et $\alpha \rightarrow \sigma$ car cette dernière est extrêmement lente aux températures où l'ordre existe.

1° — Caractères de la transformation ordre-désordre.

La diffraction de rayons X est impuissante à révéler une surstructure dans un alliage FeCr à cause de la trop faible différence des facteurs de structure des deux éléments, aussi ai-je été conduit à déduire la nature de cette transformation de l'ensemble des méthodes métallographiques d'analyse thermique.

La présence d'anomalies irréversibles thermomagnétique et dilatométrique, à l'état α , indique l'existence d'une transformation. Or celle-ci n'entraîne pas d'apparition de phase nouvelle ni de modification de composition chimique ; la solution solide α reste toujours unique et homogène. Ses manifestations, qui sont de très faible amplitude, indiquent une transformation du second ordre dont j'ai déterminé les limites en température et en composition.

De cette étude, il m'a été possible de dégager les propriétés suivantes :

1° — Existence d'un point de Curie pour l'état ordonné dont la température est notablement *supérieure* à la température de Curie de l'état désordonné.

2° — Au cours de la transformation, le point de Curie reste *unique et précis*, à une température intermédiaire entre celle des deux points de Curie définis au 1° et qui dépend du degré d'ordre supposé.

3° — La transformation isotherme désordre $\rightarrow$ ordre est accompagnée d'une *dilatation*, d'une augmentation considérable de la dureté, d'une chute importante du pouvoir thermoélectrique.

J'ai étudié la cinétique de cette transformation au cours de maintiens isothermes et en particulier montré l'accroissement de sa vitesse sous l'influence d'un écrouissage à froid préalable.

Ces expériences ont mis en évidence que les différentes propriétés physiques sont inégalement influencées par un même taux d'ordre, celui-ci croît avec le temps dans la transformation isotherme $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ ou croît avec l'abaissement de température, à l'équilibre, dans la zone de transition.

Cette transformation est sensible dans un large domaine de concentration mais son influence sur les propriétés passe par un maximum pour la composition équiatomique d'où la conclusion qu'elle correspond à FeCr.

2° — Caractères de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

On appelle phase σ dans les alliages fer-chrome le composé intermédiaire quadratique, très dur et très fragile, non ferromagnétique et plus dense que la phase α initiale. Cette phase s'étend de 42 à 51 % at. Cr et est stable en-dessous de 810°C environ.

L'étude a porté plus particulièrement sur ces alliages de compositions voisines du maximum qui, maintenus à haute température puis trempés, conservent l'état α_i hors d'équilibre et qui par réchauffage peuvent se transformer en σ .

L'étude micrographique de cette transformation montre que l'on est en présence de deux phases distinctes et ses caractères particuliers sont les suivants :

La transformation s'effectue à partir d'un très *petit nombre de germes* et ce nombre n'augmente pratiquement ni avec le temps ni avec la température. La cristallisation de σ s'effectue à partir des défauts du réseau α et j'ai montré d'une part comment l'écrouissage à froid avant transformation multiplie le nombre des germes initiaux et d'autre part comment le recuit conduit à une diminution des centres de développement de σ .

À partir de ces quelques centres, σ se développe presque uniquement par croissance et comme σ se forme par contraction à partir de α , que cette nouvelle phase est très dure et très fragile, son développement en gros cristaux provoque l'apparition de multiples *fissures* dans les grains σ .

J'ai montré que les deux phases α et σ coexistantes avaient même composition globale et qu'il n'y avait pas de variation locale de concentration.

Il est alors possible d'appliquer la loi des mélanges aux états intermédiaires métastables $\alpha + \sigma$ et comme la transformation est suffisamment lente pour permettre l'étude dilatométrique à température variable, j'ai établi un diagramme dilatation-température qui permet de connaître dans chaque cas les variations de volume spécifique, le taux de transformation et en particulier l'amplitude des transformations isothermes.

L'étude isotherme de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ m'a permis d'établir les lois qui commandent sa cinétique :

1° — Par maintien isotherme la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ peut être totale pour les alliages de 42 à 51 % at. Cr.

2° — Il n'y a pas de période d'incubation donc des germes préexistent et se développent dès le début du maintien.

3° — En raison du nombre très variable et toujours faible des germes initiaux, un même échantillon peut présenter des courbes de transformation de types différents (l'un à vitesse constante, l'autre à vitesse variable dans le temps) et, pour un même type, présenter des différences de vitesse très importantes.

4° — En fonction de la température, la vitesse moyenne passe par un maximum, conformément à la règle de Tamman (vers 750°C).

5° — L'écrouissage préalable à l'état α accroît la vitesse de transformation d'autant plus que la température est plus modérée et inversement son effet disparaît totalement aux plus hautes températures de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

En outre, cet écrouissage préalable permet d'obtenir à température modérée la succession dans le temps des transformations $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ et $\alpha_o \rightarrow \sigma$ qui révèle ainsi le caractère métastable de la phase ordonnée α_o .

Les expériences ont également permis d'étudier la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ de ces alliages et elles ont été étendues à la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ des alliages riches en fer et des alliages riches en chrome où seulement quelques-uns des caractères précédents se retrouvent.

3° — Particularités expérimentales.

Sur le plan expérimental, outre la préparation en quantité importante d'alliages de haute pureté, ce travail a nécessité l'adaptation des méthodes expérimentales aux cas très particuliers résultant des difficultés qui n'ont été dévoilées que petit à petit au cours de l'expérimentation. Nous trouvons par exemple :

— la superposition du diagramme métastable $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$ et du diagramme stable $\alpha_d \rightarrow \sigma$.

— l'existence dans un même domaine de température de deux anomalies dilatométriques, l'une concernant α et l'autre concernant σ .

— l'identité des caractères chimiques des phases α et σ .

— la non concordance apparente des divers critères métallographiques au cours d'un même processus thermique, ce qui s'est présenté tout au long de cette étude, pour des causes très diverses que j'ai expliquées.

INTRODUCTION

1° — Historique.

C'est en 1927 que E.C. Bain et W.E. Griffiths (1) étudiant les alliages fer-nickel-chrome mettent en évidence l'existence d'une phase dure et fragile dans les alliages fer-chrome, — le constituant *B*, de Brittle = fragile —, qui peut dissoudre une certaine quantité de nickel. La même année P. Chevenard (2) publiant son mémoire au *Bureau International des Poids et Mesures* propose l'hypothèse d'un composé défini pour expliquer les anomalies de dilatation qu'il observe sur les alliages fer-chrome aux températures élevées. Cependant dans des études ultérieures divers chercheurs (3, 4, 5) n'observent qu'une série continue de solutions solides cubiques centrées, ce qui met en doute l'existence de ce composé.

En 1931, F. Wever et W. Jellinghauss (6) observent à leur tour ce constituant dans des alliages fer-nickel-chrome et lui donnent la formule FeCr à cause de l'analogie de son diagramme de diffraction de rayons X avec celui de FeV qu'ils viennent d'étudier. Ce résultat est confirmé par S. Ericksson (7) opérant sur des alliages binaires fer-chrome.

Durant les années qui suivirent, la présence de ce constituant, qui prend le nom de « phase Sigma », est reconnue dans les alliages ternaires Fe-Cr-Si (8, 9, 10), Fe-Cr-C (11), Fe-Cr-Mn (12) et Fe-Cr-Ni (14, 15).

Enfin, A.J. Cook et F.W. Jones (16) opérant avec des alliages binaires fer-chrome de grande pureté tracent les limites du domaine sigma et des domaines à deux phases $\alpha + \sigma$ des alliages Fe-Cr (*fig. 1*).

A la suite de ces travaux, il est établi que la phase sigma est très dure, très fragile et non magnétique. Elle se forme autour de la composition équiatomique FeCr et peut dissoudre dans certaines proportions un troisième élément. Par contre sa structure reste inconnue à cause de la complexité de son diagramme de rayons X et des divergences entre les résultats des différents auteurs. Les conditions de sa formation restent incertaines et les difficultés existant pour obtenir l'équilibre ne permettent pas un tracé précis du domaine de stabilité (*fig. 2*). Il est aussi connu que les impuretés d'une part et un écrouissage à froid initial d'autre part facilitent la formation de sigma.

Depuis la fin de la guerre, les études sur la phase sigma ont pris une grande ampleur en raison de son importance théorique qui est évidente et de son importance pratique qui est considérable puisque la phase sigma se rencontre dans les aciers inoxydables et réfractaires et que ses propriétés rendent sa présence dangereuse.



2° — Constitution de la phase sigma.

Tout d'abord, un certain nombre de travaux récents ont montré le caractère très général d'apparition de la phase sigma puisque celle-ci a été signalée dans les alliages binaires suivants :

MnV (19)	MnCr (19)	MnMo (22)	MnTi (32)
FeV (17)	FeCr	FeMo (21)	FeW (22)
CoV (20)	CoCr (18)	CoMo (22)	CoW (22)
NiV (20)			

(Signalons qu'il existe une phase sigma ternaire Cr-Mo-Ni s'étendant vers CrNi sans qu'il y ait de phase sigma binaire entre ces trois métaux).

Ces résultats montrent qu'actuellement les phases sigma connues sont formées par les métaux de transition de la première longue période sauf pour le molybdène (2^e période) et le tungstène (3^e période).

L'existence des phases sigma Co-Mo (de 59 à 61 % at. Mo), Co-Cr (de 56,6 à 61 % at. Cr), Ni-V (de 55 à 65 % at. V) ainsi que pour Mn-Cr et Mn-V à 75 % at. Mn montre de plus que cette propriété n'est pas liée à la composition équiatomique.

A la suite de ces observations, l'école anglaise avec Hume-Rothery (19), Andrews (17), Sully (23, 24) et Pearson (20) a cherché l'explication de la phase sigma dans la formation d'un composé électronique faisant intervenir les électrons périphériques des couches 3d et éventuellement 4s.

D'autres travaux, menés conjointement avec ceux que nous venons de citer, ont porté sur la structure cristallographique de sigma. Toutes les phases sigma observées présentent un même diagramme de diffraction de rayons X, seuls les paramètres peuvent varier faiblement de l'une à l'autre.

Les diagrammes Debye-Scherrer, sur poudre ou sur aiguille, ne permettent pas de résoudre le problème ; les diverses hypothèses proposées cubique distordue (15), hexagonale (25), quadratique (26), orthorhombique (27) sont toutes aussi imprécises. Ce n'est qu'après la découverte de phases sigma stables à hautes températures CoCr et FeMo que l'on a obtenu des cristaux uniques suffisamment gros pour être soumis à l'analyse cristallographique (28). Depuis, quelques chercheurs (29, 30, 31) ont aussi obtenu des monocristaux de sigma fer-chrome. Tous ont donné pour la phase sigma la *structure quadratique à 30 atomes par maille élémentaire*. Les diverses phases sigma sont isomorphes entre elles ainsi qu'il l'a été observé par l'étude des diagrammes ternaires.

Dans une précédente conférence, publiée par le Centre de Perfectionnement Technique (33), en tenant compte de ces divers résultats, nous avons montré que l'on pouvait trouver trois types de diagrammes binaires présentant une phase sigma. Le type le plus simple, cas de Fe-Cr et de Fe-V, possède un domaine sigma entouré par une solution solide continue α . Dans le cas des alliages Co-Cr, Ni-V et Cr-Mn, il existe une phase qui prolonge le domaine sigma jusqu'au solidus. Cette seconde phase serait très voisine de la première et serait peut-être un passage ordre-désordre dans la phase sigma elle-même (59), (46). Enfin, dans le cas des alliages Fe-Mo et Co-Mo la phase sigma n'est stable qu'à haute température et se décompose avant d'atteindre la température ambiante pour donner une phase hexagonale ou rhomboédrique.

Nous avons aussi montré l'aspect des diagrammes ternaires dont les composants peuvent former deux phases sigma binaires. Puis, nous avons montré l'influence des éléments d'addition qui les uns élargissent, les autres referment le domaine sigma.

**

3° — La phase sigma des aciers inoxydables industriels.

Dans leur grande majorité, les travaux effectués depuis quelques années portent sur les conditions de formation de la phase sigma dans les aciers, son influence sur les propriétés et sa mise en évidence micrographique. Sans refaire une revue bibliographique complète que nous avons publiée par ailleurs (33, 34), nous indiquerons ici les principaux résultats acquis dans l'étude de la phase sigma des aciers.

Une des premières difficultés rencontrées dans ces études est la mise en évidence de sigma, phase très riche en chrome peu attaquable et presque inoxydable, au sein de matériaux déjà difficiles à attaquer. Les travaux récents indiquent toute une gamme d'attaques pouvant s'appliquer dans les divers cas particuliers des aciers industriels (35 à 38).

L'étude des conditions de formation de phase sigma dans les aciers inoxydables du type 18Cr-8Ni et du type 25Cr-20Ni a fait l'objet d'abondantes descriptions (39 à 43). Les résultats sont maintenant assez nombreux pour que l'on puisse comprendre le mécanisme de la formation de sigma, qui se superpose à la précipitation des carbures, aussi bien dans les aciers ferritiques et austénoferritiques que dans les aciers entièrement austénitiques.

Parmi les facteurs qui agissent sur la formation de sigma, l'écrouissage à froid avant recuit dans le domaine de précipitation est un des plus puissants. Aussi, cette propriété a-t-elle été utilisée pour étudier la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ à température modérée où la vitesse serait pratiquement nulle à partir d'une phase bien recristallisée. Tel est le cas des aciers dont la limite supérieure d'apparition de sigma est basse, c'est-à-dire les aciers ferritiques ayant seulement de 17 % à 12 % de chrome (41). C'est ainsi que l'on a observé la présence de sigma dans des laminés à froid à 13 % de chrome recuits à 480°C (44).

L'apparition de sigma dans les aciers provoque un durcissement progressif, par sa fine répartition et par sa dureté minéralogique. Corrélativement, on constate une diminution rapide de l'allongement et de la striction, et une chute brutale de la résilience qui dépend essentiellement de la répartition plus que de la quantité de sigma formée (42). Enfin, on observe une perte de la résistance à la corrosion liquide par la formation des auréoles déchromées autour des précipités sigma.

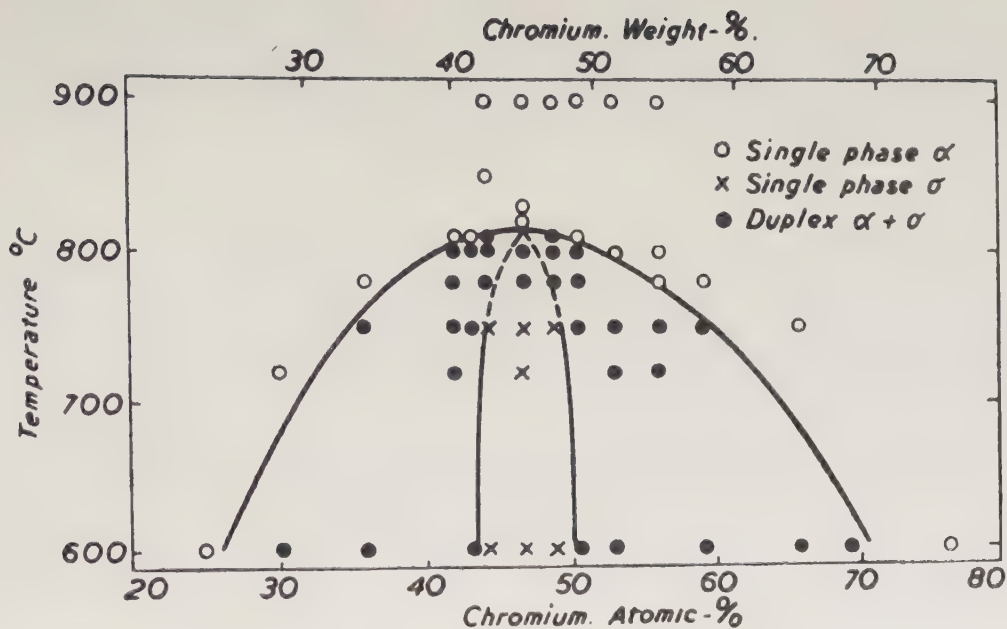


Fig. 1. — Le domaine σ des alliages fer-chrome, déterminé par Cook et Jones (16).

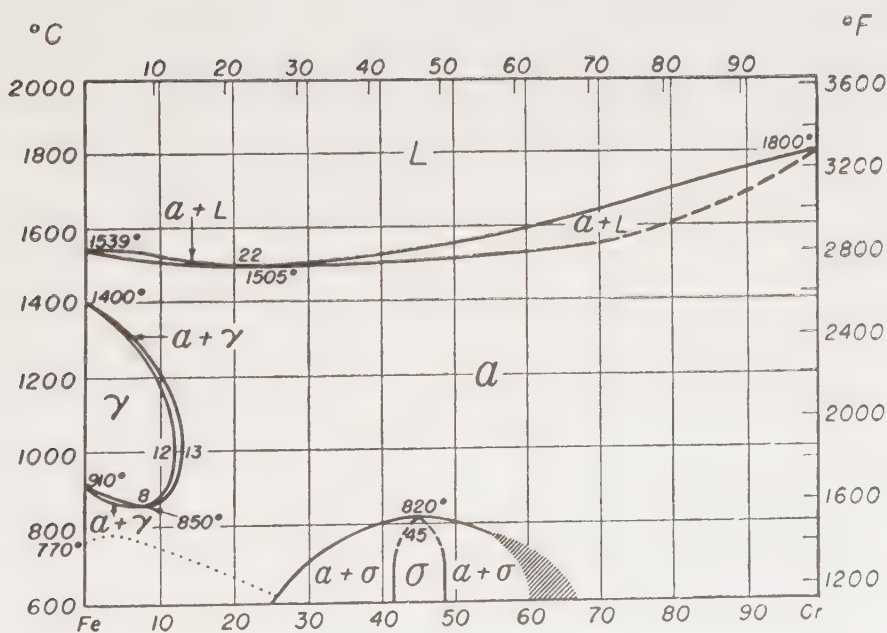


Fig. 2. — Le diagramme fer-chrome (Metals Handbook 1948).
En abscisse, en bas pourcentages atomiques, en haut pourcentages en poids.

Si, dans l'ensemble, l'apparition de sigma dans les aciers est extrêmement grave, les résultats des essais de fluage à température modérée et les études d'Hochmann (45) sur le durcissement structural des aciers austéno-ferritiques indiquent que la présence de faibles quantités de sigma peut accroître la rigidité à chaud. Nous avons signalé (33) (34) dans quels sens les applications favorables de la précipitation de phase sigma peuvent se développer.

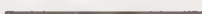


4° — Position du problème.

A côté des nombreuses recherches théoriques sur la constitution de la phase sigma et des études pratiques sur son apparition dans les produits industriels, il est apparu nécessaire à M. le Professeur Bastien de combler les lacunes importantes qui concernent le *mécanisme de la formation* de ce composé ainsi que la *cinétique de son développement* et ceci en se référant au cas le plus simple des alliages binaires de très grande pureté : c'est l'étude qui nous a été demandée.

Notre choix s'est porté sur les alliages *fer-chrome* et pour ce faire nous avons dû préparer une quantité relativement importante d'alliages très purs. Nous avons ensuite procédé à une large investigation des solutions solides cubiques centrées de ces alliages qui donnent naissance à sigma. Les résultats surprenants que nous avons alors obtenus nous ont conduits à admettre l'existence d'une *transformation ordre $\rightleftharpoons$ désordre* dans la phase α correspondant à FeCr, dont le domaine se situe à des températures inférieures à celles de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$, ce qui permet de les étudier séparément et de montrer en particulier que l'état α ordonné est métastable entre α désordonné et sigma.

Nous avons ensuite étudié cette dernière transformation, $\alpha \rightleftharpoons \sigma$, les conditions de la formation de σ et la cinétique de son développement.



TABLEA
Analyses du fer

Origine	Fe (*)	Cr	C	Si	Mn	Ni	Cu
Aluminothermique	(99,5)	tr.	0,10	0,09	0,08	tr.	0,09
Réduit	(99,8)		0,15	0,02	0	0	tr.
Electrolytique	(99,8)	0,01	0,06	0,02	0,04	tr.	tr.
Carbonyle	(99,7)		0,10				
Armco	(99,6)		0,030	0,003	0,03	0,09	0,10
Armco spécial	(99,84)	tr.	0,010	0,003	0,026	0,082	0,100
Electrolytique USA	(99,87)	0,015	0,010	0,010	0,010	0,03	0,03
Carbonyle USA (**)	(99,84)	tr.	0,008	0,050	0,050	tr.	tr.

(*) Entre parenthèses % obtenus par différence des éléments dosés.

(**) Analyse Charles Hardy, Inc. Voir P. Duwez et S. Baen (26).

TABLEA
Analyse du chrome

Origine	Fe	Cr (*)	C	Si	Mn	Ni	Cu	S
Affiné		(98,97)	0,07	0,58	0,35			0,01
Aluminothermique	0,5	(98,86)	0,08	0,30	0,02			0,04
Electrothermique	0,88	(98,12)	0,03	0,25	0,03	tr.	0	0,00
Electrolytique	0,070	(99,46)	0,02	0,007	0,01	0,01	tr.	0,00
Chrome pur USA	0,06	(99,26)	0,01			tr.		0,01
Electrolytique USA (**).	tr.	(99,85)		tr.	tr.		tr.	

(*) Entre parenthèses % obtenus par différence des éléments dosés.

(**) Analyse Charles Hardy, voir référence (26).

U I

(% en poids)

S	P	Al	Divers	O	N	H	Total des gaz
0,03	0,04	0,07					
0,007	0,015	tr.					
0,007	0,005	tr.	traces : Ca, Pb		0,012		
				0,20		0,02	
0,023	0,009			0,075	0,0045		de 70 à 130 cm ³ /100 g
0,016	0,008		traces : Co, Mg	0,0103	0,0023	0,000067	10,06 cm ³ /100 g
0,002	0,003		Mo : 0,015 Ca : 0,05 traces : Ti, Mo				

U II

(% en poids)

	P	Al	Na	Divers	O	N	H	Total des gaz
	0,018							
		0,10				0,10		
3	0,014	0,05			0,108	0,490	0,0200	1825 cm ³ /100 g
	0,002	tr.	0,005	Ca : 0,03	0,335	0,0236	0,0198	685 cm ³ /100 g
				Pb : 0,001	0,51	0,10	0,045	
		tr.	0,10	Ca : 0,05 traces : Co, Mg				

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES ALLIAGES

INTRODUCTION

Dans les diverses études sur les alliages fer-chrome, les plus anciennes utilisaient des alliages de pureté insuffisante, les plus récentes au contraire ont des alliages de très grande pureté préparés par fusion sous vide ou par frittage mais toujours en quantité très faible. Ces alliages ont cependant permis de tracer le domaine d'existence de la phase sigma et de connaître sa structure par diffraction de rayons X.

Notre intention étant d'étudier la cinétique de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, notre premier travail a été de préparer une *quantité relativement importante* d'alliages de chaque composition pour pouvoir y prélever des échantillons dilatométriques, thermomagnétiques, micrographiques, etc., tout en exigeant de ces alliages une pureté comparable à celles des études antérieures.

Nous avons donc recherché des matières premières de bonne qualité, puis des conditions opératoires adéquates. Enfin, nos alliages ont été coulés et forgés pour ne pas avoir de microretassures et présenter une grande homogénéité de structure et de composition chimique.

I. — CHOIX DES MATIERES PREMIERES

A — Fer.

Dans notre recherche de matières premières les plus pures pour préparer une quantité suffisante d'alliages, nous avons eu le choix, en 1950, entre :

- du fer aluminothermique ;
- du fer réduit par l'hydrogène, en poudre ;
- du fer électrolytique en poudre ,
- du fer carbonyle en poudre ;
- du fer armco ;
- du fer armco spécial.

Les analyses de ces différents fers sont reproduites au *tableau I*.

Nous avons écarté le fer aluminothermique, le fer réduit et le fer armco dont les puretés ne sont pas comparables à celles des autres catégories. Nous avons de même écarté le fer électrolytique, sa pureté est satisfaisante, mais la nécessité d'opérer par frittage et surtout la présence dans cette poudre d'importantes quantités de gaz s'ajoutant aux gaz du chrome nous auraient conduit à de grandes difficultés d'élaboration. Grâce à l'amabilité de M. Pierlot, Directeur à la *Société des Lignes Télégraphiques et Téléphoniques*, nous avons pu disposer d'une petite quantité de fer Carbonyle que nous avons réservé à l'élaboration de quelques alliages très purs.

Nous avons alors porté notre choix sur le fer pur préparé à partir de fer Armco selon une technique spéciale que nous décrirons plus loin. L'analyse de ce fer armco spécial, reportée au *tableau I*, montre qu'elle est acceptable malgré des teneurs élevées en nickel et en cuivre grâce à des teneurs très faibles en silicium et en gaz. Cette analyse est comparable à celles des fers américains (électrolytique ou carbonyle) qui furent employés aux Etats-Unis en 1949-1950 pour des études analogues et où les gaz n'étaient cependant pas dosés ! Ces analyses figurent au *tableau I* à titre de comparaison.

**

B — Chrome.

Les diverses espèces de chrome que nous avons pu obtenir à cette époque (1950) sont :

- le chrome électrothermique affiné ;
- le chrome aluminothermique ;
- le chrome électrothermique de grande pureté ;
- le chrome électrolytique.

Les analyses sont reportées au *tableau II*.

Nous avons constaté une notable différence de pureté entre les deux premières catégories et les deux suivantes que nous avons alors adoptées.

Nous devons à M. Baron de l'*Aluminium Français* plusieurs kilogrammes de chrome électrothermique trié de grande pureté puisqu'il titre 99 % en Fe + Cr, préparés par la *Société Péchiney*.

Enfin, pour la préparation de nos alliages de grande pureté, nous avons obtenu grâce aux puissantes installations de chromage de la *Régie Nationale des Usines Renault* une quantité suffisante de chrome électrolytique dont l'analyse, après dégazage, est comparable à celle des chromes américains (voir *tableau II*).

*
**

C — Dosage des gaz.

L'examen des *tableaux I* et *II* montre que les gaz constituent une proportion notable des impuretés du fer et du chrome. Nous avons réuni au *tableau III* les résultats relatifs au dosage de gaz que nous avons exécuté sur certains fers et certains chromes.

TABLEAU III
Teneurs en gaz du fer et du chrome

Origine	cm ³ /100 g	% en poids		
		O	N	H
Fer Armco n° 1	140	0,100	0,005	
Fer Armco n° 2	77	0,050	0,003	
Fer Armco n° 3	33	0,0110	0,0227	0,0002
Fer spécial centre brame de pied	24,13	0,0239	0,0049	0,00027
Fer spécial peau brame de pied	10,06	0,0103	0,0023	0,000067
Cr affiné	260	0,141	0,072	0,004
Cr électrothermique	1825	0,108	0,490	0,020
Cr électrolytique :				
1 ^{er} état	1489	0,608	0,0645	0,0485
2 ^e état	685	0,335	0,0236	0,0198
Après dégazage à 1000°C en creuset	331	0,253	0,0230	0,0034

Ces dosages, comme ceux effectués sur nos alliages, ont été faits après extraction par fusion carburante sous vide dans un appareil mis au point sur les conseils de MM. Chaudron et Moreau, le *Dosivac-Acier* de la *C.G.R.* Nos résultats ont été confirmés d'une part pour le fer spécial par le laboratoire *Chaussain* à Montluçon, d'autre part pour le chrome électrolytique par l'*IRSID*.

Dans le cas du chrome, l'échantillon a été enfermé dans une capsule de fer pur pour être entraînée magnétiquement dans le creuset. Un essai préalable a permis de connaître la quantité et la nature des gaz dus à une capsule semblable. Une autre difficulté s'est présentée au cours de l'extraction des gaz du chrome car celui-ci, porté à haute température ($t > 1200^{\circ}\text{C}$) sous un vide poussé 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure, devient volatil. Il peut alors se déposer sur les parties froides et retenir une partie des gaz ou gêner leur départ par sa pression partielle. Aussi, nous avons opéré en intercalant les dosages de chrome avec des dosages de fer en faisant tomber la capsule contenant le chrome dans un bain de fer.

La méthode d'extraction par fusion carburante sous vide a pu être employée dans le cas du chrome et de nos alliages fer-chrome étant donné la proportion importante, en volume, de l'hydrogène par rapport à l'oxygène et à l'azote.

Signalons enfin, que les analyses de gaz figurant dans l'ensemble de ces tableaux sont les moyennes des résultats d'une dizaine d'échantillons de chaque espèce étudiée.

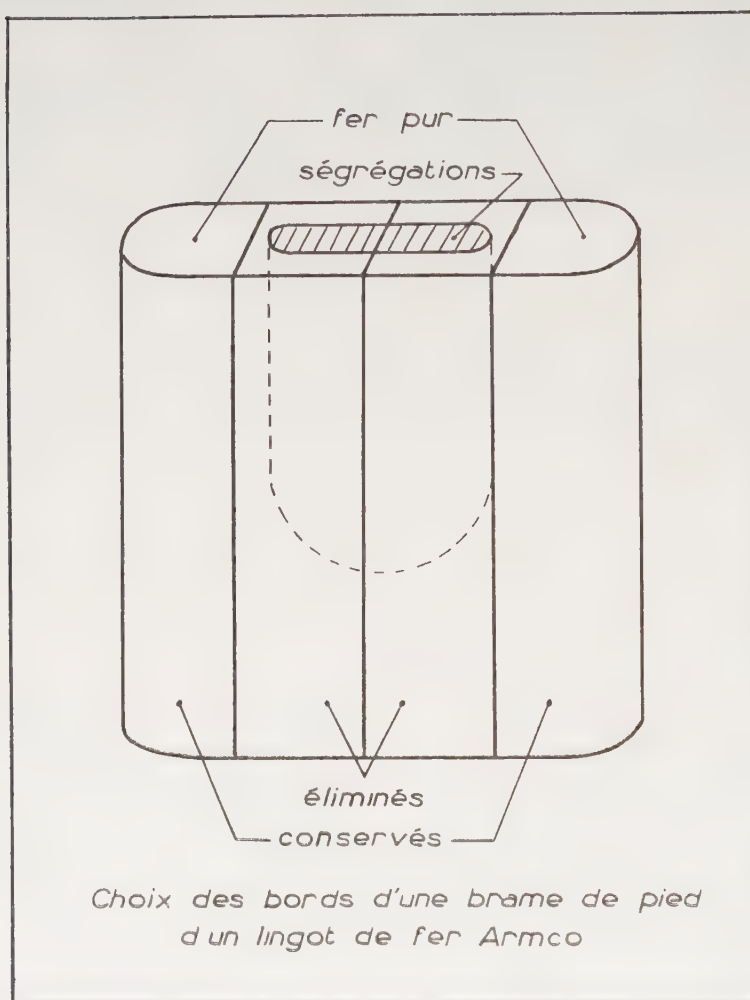


Fig. 3. — Préparation du fer pur.

II. — PREPARATION DES ELEMENTS : FER ET CHROME

A — Fer pur spécial.

M. Guyot, Directeur des Aciéries d'Isbergues, a bien voulu nous préparer un fer de grande pureté obtenu de la façon suivante à partir d'une bonne coulée de fer Armco.

Un lingot de cette coulée a été laminé. Seule une brame de pied de $400 \times 90 \text{ mm}^2$ a été gardée ; cette brame a été refendue au quart de sa largeur pour donner des brames de $100 \times 90 \text{ mm}^2$. Les deux barres axiales ont été rejetées pour ne conserver que les deux barres latérales (*fig. 3*).

Avec ce double choix : pied de lingot, peau de lingot, les ségrégations dont la séparation est bien définie dans le cas présent d'un métal effervescent ont été presque toutes éliminées.

Les barres ont ensuite été laminées en ronds de 20 mm de diamètre (*fig. 5, in fine*).

Les vingt analyses effectuées par le laboratoire d'Isbergues sur ce lot de barres montrent une très grande constance de composition chimique et indiquent une diminution notable des impuretés dont le total passe de 0,37 % à 0,26 % quand on passe des barres axiales aux barres latérales. L'influence est encore plus sensible sur la teneur en gaz qui est réduite au tiers de sa valeur initiale, dans la coulée de fer Armco (fer Armco n° 3, *tableau III*).

L'analyse de ce fer figure au *tableau I* en face de fer Armco spécial. L'analyse chimique a porté sur tous les éléments indiqués par une analyse spectrographique qualitative, — spectrographe *A.R.L.* à réseau, — ainsi que sur C, S et P. Nous avons opéré de la même façon pour le chrome et pour tous nos alliages.

..

B — Chrome électrolytique.

Le chrome a été recueilli sur les électrodes des bacs de chromage électrolytique sous forme de petites arborescences. Dans cet état, nous avons constaté que le chrome contenait en plus d'une grande quantité de gaz de nombreuses impuretés : poussières, particules de rouille ou de cuivre, cires de protection, etc.

Nous avons effectué sur ces granules les opérations suivantes :

- 1° Un lavage à l'eau courante additionnée d'un agent mouillant, pour entraîner par flottation la majeure partie des poussières et des petites particules étrangères.
- 2° Un séchage à l'étuve vers 40°C pour éliminer toute l'eau.
- 3° Un tamisage pour séparer notre chrome en trois ou quatre lots de granulométries différentes, ce qui a permis d'éliminer par triage les particules de cuivre.
- 4° Un triage magnétique pour enlever les particules de rouille.
- 5° Un lavage au trichloréthylène pour dissoudre les cires de protection des pièces plongées dans les bacs à électrolyse et entraînées par le chrome.
- 6° Un séchage à l'étuve à 80°C pour éliminer le trichloréthylène.

De cette façon, on obtient un chrome très pur dont les gaz constituent la majeure partie des impuretés (voir analyse *tableau II*).

**

C — Etude du dégazage du chrome électrolytique.

Devant l'importance des gaz dans le chrome électrolytique, nous avons étudié son dégazage en fonction de la température. Ces essais furent conduits à l'*IRSID* par M. Olette dans un appareil du type *Sloman*.

Le chrome fut chauffé par induction, sous vide, dans un creuset de graphite :

- 1° A 650°C pendant 20 minutes ;
- 2° Porté à 1000°C et maintenu à cette température 60 minutes ;
- 3° Porté à 1200°C et maintenu 30 minutes ;
- 4° Porté à 1500 puis à 1800°C et maintenu à ces deux température un total de 80 minutes.

La durée du dégazage à chaque température indiquée correspond au temps nécessaire pour porter le creuset à cette température et le maintenir jusqu'à ce que la pression dans le four soit redevenue très faible (10^{-4} mm de mercure).

La quantité de gaz recueillie après maintien à 1500°C étant faible, elle n'a pas été séparée de celle recueillie après maintien à 1800°C .

L'ensemble des résultats figure au *tableau IV*. Ils indiquent que la presque totalité de l'hydrogène se dégage avant 1000°C , l'azote entre 1000 et 1200°C , l'oxygène à partir de 1000°C en milieu réducteur (voir *fig. 4*).

Cette étude a été effectuée avec le premier chrome que nous avons préparé. Cependant, par la suite, en modifiant les conditions opératoires et en nettoyant très soigneusement les granules obtenues, nous avons diminué la quantité de gaz total de près de 1500 cm^3 pour 100 g à moins de 700 cm^3 pour 100 g (*tableau III* : 1^{er} et 2^e état du chrome électrolytique).

∴

TABLEAU IV

Dégazage du chrome électrolytique

Température de dégazage	Temps de l'opération	O ₂ %	N ₂ %	H ₂ cm ³ /100 g
650°C	20 mn	0,070	0	532
Montée de 650°C à 1000°C - maintien à 1000°C	60 mn	0,110	0,045	10,5
Montée de 1000°C à 1200°C - maintien à 1200°C	30 mn	0,385	0,0145	
Montée de 1200°C à 1800°C — maintien à 1500°C puis à 1800°C	80 mn	0,043	0,005	5,5
Totaux	3 h 10 mn	0,608	0,06455	548

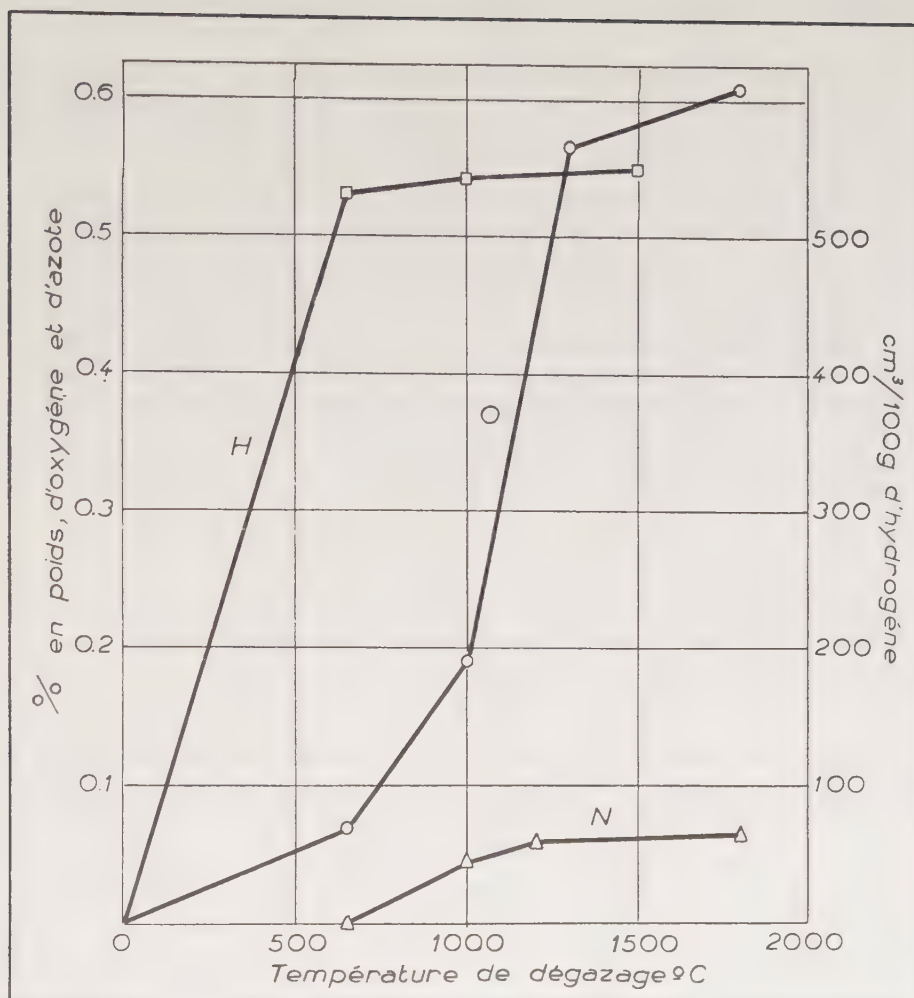


Fig. 4. — Dégazage du chrome électrolytique.

III. — PREPARATION DES ALLIAGES

A — Alliages préliminaires.

Pendant que se préparaient le fer et le chrome de nos alliages définitifs, nous avons élaboré quelques alliages pour mettre au point leur préparation et les conditions d'essais permettant de suivre la transformation en phase sigma.

Trois alliages de compositions voisines de 50 % en chrome ont ainsi été préparés à partir de fer Armco et de chrome électrothermique de grande pureté. Deux d'entre eux ont été fondus dans un four à induction haute fréquence, sous laitier et coulés en lingotière. Le troisième a été entièrement élaboré, fusion et coulée, sous vide.

Nous avons constaté que la fusion sous vide éliminait pratiquement tout le manganèse et les deux tiers des gaz contenus dans l'alliage élaboré à l'air. C'est probablement ce dernier fait qui a permis de forger sans difficulté particulière l'alliage à 50 % de chrome élaboré sous vide tandis qu'il fallait prendre de grandes précautions pour arriver à forger un alliage de même composition en chrome élaboré à l'air.

Ces premiers alliages nous ont montré la grande difficulté qui existait pour obtenir avec précision la composition visée. Ces alliages, très riches en chrome (50 %), peuvent conduire à des pertes en chrome entre le chargement et la coulée de près de 5 % en poids ! Ce fait, joint aux premiers résultats de nos essais qui montraient le caractère assez aléatoire de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, nous a conduit au programme suivant de préparation d'alliage : préparer une quantité suffisante (2 kg) d'alliages de pureté et d'homogénéité la plus grande possible pour effectuer de nombreux essais avec rigoureusement la même composition plutôt qu'un grand nombre d'alliages en faible quantité mais beaucoup plus difficilement comparables entre eux.

Nous avons préparé une première série de 8 alliages échelonnés entre 20 % et 80 % en chrome, de pureté de laboratoire, nous permettant de reconnaître les propriétés de l'ensemble des alliages fer-chrome. Une deuxième série de 7 alliages de grande pureté a été ensuite élaborée par fusion et coulée sous vide, couvrant le domaine de 40 à 50 % en chrome.

..

B — Première série d'alliages : 20 à 80 % en chrome.

Cette première gamme de huit alliages fer-chrome ayant des compositions régulièrement échelonnées entre 20 et 80 % en chrome fut préparée dans les laboratoires de la *Régie Renault*.

1° Matériaux et matériel.

Pour cette série, nous avons employé notre fer pur spécial sous forme de barres rondes de 20 mm de diamètre, le chrome électrolytique pour les premiers alliages et le chrome électrothermique de grande pureté en morceaux de quelques dizaines de grammes pour les derniers alliages plus difficiles à élaborer. La charge était de 2,300 kg.

Les creusets étaient à base d'alumine, un protecteur en silice les séparait de la bobine. Entre les deux, on mettait un garnissage d'alumine en poudre surmonté d'un collier d'amiante.

Nous avons élaboré ces alliages sous un laitier (pour éviter l'oxydation) formé essentiellement de chaux et d'alumine Al_2O_3 : 38 %, CaO : 43 %, SiO_2 : 5 %, FeO : 7 %, Fe_2O_3 : 5 %, TiO_2 : 1,4 %. Pour les coulées les plus riches en chrome nous avons dû ajouter du carbonate de sodium pour rendre le laitier plus fluide. Avant de couler, nous avons effectué en creuset pour faciliter la désoxydation une addition de 0,5 0/00 en poids de poudre de $\text{Al} + \text{Ti} + \text{Mn}$.

La fusion s'effectuait par induction dans un four de 17 kVA à haute fréquence 6400 p.p.s. Une fois le bain liquide, l'ensemble four + creuset basculait et le métal était versé dans une lingotière en fonte surmontée d'une masselotte en terre cuite étuvée et chauffée vers 800°C.

2° Opérations.

Les barreaux de fer ont été placés dans le creuset avec la poudre de laitier puis, une fois le bain liquide, on a ajouté les morceaux de chrome. Si le chrome est mis dès le début, il forme une croûte au-dessus du bain liquide très difficile à briser et à réintroduire dans le bain.

La température du bain a été suivie au pyromètre optique visant le métal nu et la mesure a été vérifiée avant coulée en plongeant un couple Pt-PtRh relié à un enregistreur *Tinsley*.

Avant la fin de l'opération, on a ajouté le calmant puis on a coulé en lingotière. Sans cette précaution, les lingots présentent des soufflures et les premiers alliages préparés ont dû être refaits en ajoutant le désoxydant avant de couler.

L'opération totale, fusion + coulée, dure de 30 à 45 minutes selon les alliages.

3° Traitements thermiques et forgeage.

Les lingots refroidis en lingotière subissent d'abord un recuit de préchauffage, 1 heure à 650°C, puis un recuit d'homogénéisation, 30 minutes à 1250°C et sont refroidis à l'air.

Les lingots recuits sont réchauffés à 1100°C puis forgés en carré de 20 mm en deux chaudes, sans difficultés jusqu'à 40 % Cr, plus difficilement jusqu'à 50 % Cr. Par contre les trois alliages les plus riches en chrome se révélèrent inforgeables même à 1250°C.

Les alliages forgés sont alors recuits 10 minutes à 1100°C et refroidis à l'air calme jusqu'à l'ambiante (micrographie de la fig. 6, *in fine*).

Les trois alliages inforgeables furent refondus mais cette fois, ils furent coulés en coquilles sous forme de barreaux pour permettre d'en prélever facilement des éprouvettes.

Ces moulages furent recuits 2 h à 750°C puis 2 h à 1250°C et refroidis à l'air calme.

Tous ces traitements effectués à haute température en atmosphère oxydante donnèrent une couche d'oxyde très superficielle et très protectrice sur ces alliages. Par la suite, il sera très facile d'éliminer la zone ayant subi l'influence de l'oxydation en surface.

Avec ces nombreuses difficultés : fusion du chrome, métal non calmé, alliages inforgeables, nous avons été amenés à effectuer 14 coulées pour n'en retenir que 8.

TABEAU V
Analyses des alliages fer-chrome — 1^{re} série

Alliages	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	80,30	71,10	68,55	56,60	50,45	42,30	34,50	23,25
Cr	19,08	28,30	30,70	42,75	48,85	57,04	64,54	75,85
C	0,07	0,07	0,06	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03
Si	0,04	0,09	0,12	0,04	0,05	0,11	0,30	0,30
Mn	0,060	0,06	0,06	0,08	0,022	0,030	0,025	0,040
Ni	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,04	0,05	tr.
Cu	0,10	0,10	0,08	tr.	tr.	tr.	0,032	0,016
S	0,016	0,008	0,017	0,006	0,011	0,005	0,004	0,004
P	0,023	0,036	0,027	0,018	0,015	0,014	0,011	0,009
Al	0,05	0,02	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
O	0,043	0,079	0,093	0,125	0,147	0,216	0,175	0,131
N	0,059	0,132	0,084	0,203	0,231	0,238	0,259	0,217
H	0,0009	0,0013	0,0008	0,0014	0,0018	0,0011	0,0015	0,0013
Gaz total cm ³ /100 g. .	94	199	167	308	368	412	405	327
Fe + Cr .. %	99,38	99,40	99,25	99,35	99,30	99,34	99,04	99,10
Total dosé. %	99,84	99,99	99,81	99,86	99,82	100,02	99,93	99,85

4° Analyses.

Les résultats des analyses des alliages retenus sont reportés au *tableau V*. Les compositions visées étaient de 20, 30, 35, 45, 50, 60, 70 et 80 % en chrome. Nous voyons que les pertes en chrome augmentent avec la teneur de ce métal dans l'alliage.

Pour cette première série, les teneurs en Fe + Cr sont comprises entre 99 et 99,40 % environ. Nous voyons aussi que les gaz, essentiellement O + N, constituent les impuretés principales, suivis par le silicium, le carbone et le cuivre.

*
* *

C — Alliages très purs voisins de la composition équiatomique.

Nous avons pu préparer une série de 7 alliages très purs par fusion et coulée sous vide grâce à l'amabilité du *Comptoir Lyon-Alemand* et, en particulier, de MM. Develoglou et Blot, qui ont mis à notre disposition une installation très complète.

1° — Matériel et matériaux.

a) Matières premières.

Nous avons employé les barreaux de notre fer spécial que nous avons refondu sous vide avant de lui ajouter le chrome.

Le chrome était celui que nous avions préparé par voie électrolytique et que nous dégazions au préalable.

b) Le four.

L'ensemble de la cuve, du système de pompage et du four est de fabrication *G.A.B. Balzers*, type *V.S.G. 10*.

La cuve en acier inoxydable a un diamètre de 592 mm correspondant à un volume utile de 150 dm³. Dans le couvercle de la cuve, est aménagé un carreau de visée en verre, à double paroi, pour suivre l'opération et muni d'une brosse métallique comme essuie-glace mobile pour enlever les dépôts pouvant se produire au cours de la fusion sous vide. Toujours dans le couvercle, un dispositif formé d'un plateau à six cases et d'un bec de versement permet, par rotation commandée de l'extérieur, d'effectuer en cours d'opération des additions dans le bain.

Le joint cuve-couvercle est en néoprène et assure une excellente étanchéité.

La bobine inductrice est formée d'un tube de cuivre parcouru par l'eau de refroidissement et elle contient, en son centre, le creuset et son garnissage. L'ensemble est fixé à la paroi par un tourillon contenant les arrivées coaxiales de courant et d'eau. Un levier extérieur permet de basculer l'ensemble bobine-creuset pour la coulée, sans ouvrir la cuve.

Le groupe de pompage — pompe à palettes + pompes à diffusion d'huile — a un débit de 250 litres par seconde, ce qui est un peu insuffisant pour des métaux contenant autant de gaz ! Une jauge de Pirani à deux sensibilités, pour les pressions supérieures et pour les pressions inférieures à un micron de mercure, permet de mesurer la pression dans l'enceinte et de suivre le dégazage.

Le four est alimenté par un générateur de courant haute fréquence, 6400 p.p.s., comprenant un alternateur de 15 kW, une batterie de 8 condensateurs permettant toute une gamme de couplages différents et un autotransformateur donnant une forte intensité dans la bobine sous une tension inférieure à 300 V. Une coulée préliminaire effectuée sous vide aux *A.C.E.C.* à Charleroi avec le même type de four mais avec un générateur de 40 kW, 400 p.p.s., avait été notablement plus rapide.

Le chauffage par induction facilite le dégazage par le brassage très efficace du bain métallique.

c) Creusets et lingotières.

Nous avons employé la même qualité de creusets en alumine que pour les coulées à l'air de la première série. Un creuset en silimanite employé pour une fusion préliminaire dans les mêmes conditions avait été fortement attaqué par le bain.

Le protecteur était en silice et le garnissage intermédiaire en gros granules de magnésie électrofondue

maintenus en haut par un ciment silico-alumineux pour permettre les basculements de l'ensemble bobine-creuset. Cet ensemble était longuement étuvé avant d'être mis en cuve pour la fusion.

Tous nos alliages ont été coulés dans une même lingotière en fonte. La proximité de la bobine permettait de réchauffer la lingotière pendant la fusion de l'alliage.

2° — Opérations.

a) Dégazage préalable du chrome.

Le chrome, en granulés, est mis dans le creuset d'alumine au centre de la bobine. Dans ces conditions, le four ne permet pas un chauffage suffisant par manque de puissance et nous avons été amené à placer le creuset contenant le chrome dans un second creuset en graphite. Le couplage étant bien meilleur, le chauffage obtenu est suffisant pour le dégazage.

Nos premières expériences nous ont montré qu'il fallait limiter le chauffage à 1000°C environ. Au-dessus de cette température et sous un vide élevé le chrome se sublime et se condense en particulier sur le voyant. Ce phénomène provoque aussi une ionisation dans la cuve limitant le chauffage du creuset. Pour éviter ces inconvénients nous avons placé sur le creuset un couvercle de graphite percé d'un trou de visée et nous avons limité notre chauffage à 1000°C en maintenant le chrome à cette température jusqu'à ce que le dégazage devienne extrêmement faible, ce qui demande de deux à trois heures pour l'opération totale.

Les dosages effectués après ce traitement nous montrent que pratiquement seul l'hydrogène contenu dans le chrome baisse sensiblement de 0,0198 à 0,0034 % ; il est regrettable que l'on ne puisse dépasser 1000°C car après 1200°C nous avons obtenu une teneur en hydrogène de 0,001 %. La teneur en oxygène passe de 0,335 à 0,253 % et la teneur en azote baisse seulement de 0,0236 à 0,0230 % (voir *tableau III*). Dans le cas du dégazage d'une charge importante de chrome les résultats sont notablement moins bons que ceux enregistrés sur un petit échantillon comme ce fut le cas des essais reportés à la *figure 4*.

Le dégazage terminé, le chrome se refroidit sous vide. Quand il est revenu à une température bien inférieure à 100°C, on ouvre la cloche et si le chrome n'est pas immédiatement utilisé pour une fusion, on le place dans un dessiccateur sous vide partiel maintenu à $t < 20^{\circ}\text{C}$. Sinon, le chrome est vidé dans les six casiers du magasin fixé au couvercle de la cuve et l'on procède à la préparation de l'alliage.

b) Fusion de l'alliage.

Le creuset ne contient que le fer sous forme de trois barreaux placés verticalement, tout le chrome est dans le magasin. Nous avons été amené à procéder ainsi car dans nos premiers essais, le chrome mis en creuset surnage sur le bain de fer liquide et ne tarde pas à former par frittage une voûte impossible à chauffer suffisamment pour être fondue.

Le groupe de pompage est mis en marche dès la cuve fermée et le chauffage commence lorsque la pression dans l'enceinte atteint 10^{-2} mm de mercure, c'est-à-dire dix à quinze minutes plus tard.

L'opération commence alors par la fusion du fer, celle-ci est rapide et très calme, notre fer étant déjà très pauvre en gaz. Cependant, le chauffage provoque le dégazage des matériaux placés dans la cuve, et c'est l'allure de ce dégazage, parfois assez brutal, qui limite la vitesse de chauffage pour ne pas désamorcer les pompes à diffusion. Cette première partie demande de 30 à 60 minutes.

Quand le fer est bien fondu et que la pression dans la cuve est revenue à $p = 10^{-3}$ mm de mercure, nous commençons les additions de chrome. L'ensemble du chrome est ainsi versé dans le creuset en six fois à quelques minutes d'intervalle. Les granules de chrome sont assez fines pour que les projections de métal liquide soient très réduites lors de ces additions. Nous avons été étonné de l'extrême solubilité de notre chrome dans le bain liquide, les granules fondant dès qu'elles atteignent la surface du liquide.

Grâce au dégazage préalable du chrome, la fusion reste relativement calme. La principale difficulté vient de la volatilisation du chrome lorsque le vide est élevé, $p = 10^{-3}$ mm de mercure, et que la température dépasse 1200°C, surtout lorsque la température du bain est maintenue vers 1600°C. Le chrome se condense sur le voyant gênant considérablement la fin de l'opération car la brosse métallique est tout à fait insuffisante pour enlever un tel dépôt. Comme nous l'avons déjà signalé un peu plus haut, la volatilisation du chrome peut conduire à une ionisation dans la cuve, empêchant tout chauffage correct du creuset. Il est d'ailleurs connu que dans les fours de fusion sous vide par induction haute fréquence il n'est pas possible de dépasser 300 V aux bornes de la bobine sans craindre une telle ionisation.

Dans quelques cas où nous avons une fusion tumultueuse et une volatilisation du chrome trop importante, nous avons été obligé d'introduire de l'argon dans la cuve, sous une pression partielle de 16 cm de mercure. Ce gaz est pompé lors de la solidification en creuset peu avant la coulée.

En général, une fois les additions de chrome effectuées, le dégazage diminue rapidement et la pression baisse jusqu'à 10^{-3} mm de mercure, parfois 10^{-4} mm. Le métal est légèrement refroidi en creuset. Dès le point de solidification passé, ce qui correspond à un dernier départ de gaz, et le vide étant redevenu élevé on réchauffe rapidement et on coule un métal à plus de 1600°C.

La coulée provoque un dégagement de gaz abondant mais bref probablement dû en grande partie à la lingotière.

Le refroidissement en lingotière s'effectue lentement sous vide dans la cuve qui n'est ouverte que plusieurs heures après, souvent après une nuit passée ainsi.

Les lingots sont démoulés facilement, ils avaient tous une peau brillante et lisse.

La charge comprenait initialement 2,300 kg de fer et de chrome, le lingotin pesait 2 kg à 2,200 kg selon les pertes dues essentiellement à la coulée et à un fond de creuset non vidé.

3° — *Traitement des alliages.*

Ces alliages sont recuits 4 h à 1150°C pour homogénéisation, refroidis au four jusqu'à 900°C puis à l'air à partir de cette température.

Les lingots sont ensuite réchauffés à 1150°C et forgés à cette température en barreaux carrés de 20 mm de côté, en une ou deux chaudes, sans difficultés spéciales. Après la chute des extrémités, il nous reste environ 1,700 à 1,800 kg d'un métal très sain.

Après forgeage, un recuit de 1 h à 1100°C suivi d'un refroidissement à l'eau donne l'état de référence facile à reproduire pour la solution solide à l'état α .

Notons dès maintenant que ces alliages se sont facilement laminés à froid jusqu'à des taux très élevés, 95 %, sans recuit intermédiaire. Nous pensons que cette facilité de déformation plastique à chaud et à froid est due essentiellement à la pureté de ces alliages et en particulier à l'absence de gaz.

Ces alliages, comme ceux de la première série, ont été traités et forgés à la *Régie Renault*.

4° — *Analyse des alliages.*

Tous les alliages ont été d'abord analysés par spectrographie qualitative puis, les éléments présents ont été dosés par voie chimique ainsi que C, S et P. Enfin, les gaz présents ont été extraits par fusion carburante sous vide et dosés séparément.

Les analyses sont groupées au *tableau VI*; elles montrent que la fusion sous vide a permis d'éliminer presque tout le manganèse et le nickel, tout le sodium et une partie du calcium. Les plus gros avantages ont été obtenus par la diminution de la teneur en hydrogène et en oxygène. Malgré des maintiens prolongés du bain sous vide, nous n'avons pas pu enlever tous les gaz et la nécessité d'opérer sous pression d'argon pour trois de ces alliages a limité leur dégazage.

S'il nous a été possible d'avoir une certaine constance entre les impuretés, gaz compris, par contre les pertes en chrome n'ont pas été constantes d'un alliage à l'autre et elles ont varié de 1 à 3 % en poids. Au lieu d'obtenir une gamme d'alliages comprise entre 43 et 50 % en chrome nous avons obtenu des alliages compris entre 41 et 48 %, en chrome.

5° — *Homogénéité des alliages.*

Les analyses chimiques montrent que ces alliages sont très comparables entre eux du point de vue composition globale. Nous avons voulu vérifier que pour chaque barreau forgé cette composition ne variait pas sensiblement de la tête au pied et de la peau au cœur. Nous avons alors étudié par spectrographie la variation de teneur en chrome aux différents points des barreaux.

Cette étude a été effectuée avec M. P. Michel, du Laboratoire de la *Régie Renault*.

a) Nous avons d'abord tracé la courbe de dosage en chrome de nos alliages très purs (41,16 à 47,90 % Cr). L'appareil est un spectrographe à réseau à lecture directe, le Quantomètre *A.R.L.*, ayant de très grandes possi-

bilités de réglage. Pour chaque point, la durée d'émission est réglée pour une charge constante du condensateur relié à la cellule photomultiplicatrice recevant la raie de référence du fer et nous mesurons la charge de la capacité reliée à la cellule recevant la raie du chrome.

Cette première étude nous a permis de vérifier nos analyses chimiques en chrome et en fer et d'y apporter quelques corrections. Mais, dans ces conditions, la surface intéressée sur la pièce est de plusieurs mm² et nous obtenons une dispersion des points de l'ordre de $\pm 2\%$ sur la teneur en chrome. Il est alors impossible de mesurer des variations de composition entre les différentes parties des barreaux.

b) Nous avons alors repris cette étude en spectrographie ponctuelle avec interposition d'un cache en mica percés de trous de 1 mm de diamètre. Nous avons opéré dans les conditions minimum d'excitation pour ne pas trop détériorer le mica au cours de l'étincelage. L'appareil est cette fois un spectrographe à réseau de 2 m de distance focale, A.R.L., avec enregistrement sur film.

Pour chaque alliage nous avons photométré les intensités d'une même raie du fer, $\lambda \text{ Fe} = 2880,0 \text{ \AA}$ et d'une même raie du chrome, $\lambda \text{ Cr} = 2853,22 \text{ \AA}$. Nous avons tracé la courbe d'étalonnage, teneur en chrome en fonction de l'intensité, ou plus exactement du logarithme du rapport des intensités des raies choisies fer sur chrome, cette courbe est alors une droite.

TABEAU VI
Analyse des alliages fer-chrome — 2° série

Alliages	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7
Fe %	58,51	57,56	56,81	56,20	55,00	53,55	51,76
Cr %	41,16	42,12	43,05	43,55	44,76	46,12	47,90
C %	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03
Si %	0,038	0,012	0,013	0,015	0,015	0,032	0,034
Mn %	0,005	0,008	0,010	0,011	0,007	0,008	0,02
Ni %	0,008	0,010	0,012	0,007	0,009	0,010	0,01
Cu %	0,05	0,06	0,02	0,05	0,06	0,05	0,07
S %	0,005	0,004	0,007	0,004	0,006	0,006	0,006
P %	0,008	0,012	0,013	0,012	0,008	0,010	0,012
Al %	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Ca %	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
O %	0,059	0,032	0,042	0,027	0,030	0,028	0,055
N %	0,011	0,010	0,0089	0,010	0,007	0,014	0,009
H %	0,0006	0,0005	0,0007	0,0007	0,0008	0,0011	0,0008
Gaz total cm ³ /100 g. .	58	36	45	35	35	42	55
Fe + Cr .. %	99,67	99,68	99,86	99,75	99,76	99,67	99,66
Total dosé. %	99,87	99,85	100,01	99,92	99,91	99,86	99,90

Dans ces conditions la dispersion des points ne dépasse pas $\pm 0,5\%$ autour de la composition en chrome. Nous avons alors constaté, sur un même alliage, forgé et recuit, qu'il n'y avait pas de variations de teneur en chrome à $\pm 0,5\%$ près :

- a) entre la surface du barreau après meulage de la couche superficielle et l'axe du barreau après sciage longitudinal ;
- b) entre les extrémités provenant de la tête et du pied du lingot ;
- c) entre un barreau homogénéisé dans les conditions précédemment décrites et un barreau recuit 30 h de plus à 1100°C.

Par contre, nous avons observé une dispersion plus grande des points immédiatement sous la couche superficielle d'oxyde enlevée par grattage au papier émeri et aussi dans le cas d'un barreau forgé non homogénéisé.

L'enregistrement sur film du spectre complet nous a permis en outre de constater l'absence de variation locale de teneur des différentes impuretés.

Ces résultats montrent une grande régularité de composition pour un alliage donné quel que soit le point du barreau final que l'on choisit.

Nous avons eu a posteriori confirmation de cette homogénéité dans nos alliages, en particulier :

1° — Par la très grande finesse des raies de diffraction X des diagrammes Debye-Scherrer ;

2° — Par l'acuité des courbes thermomagnétiques, très sensibles aux défauts d'homogénéité ;

3° — Par les essais effectués avec la microsonde électronique Castaing au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ avec une sonde ponctuelle de 1 μ de diamètre.

*
**

D — Alliages complémentaires.

Pour compléter nos essais, nous avons eu besoin d'élaborer quelques alliages mais cette fois en faibles quantités (< 100 g).

Nous avons alors opéré par fusion sous vide dans un appareil *Dosivac* de la *C.G.R.* permettant la fusion par induction haute fréquence et l'extraction des gaz par le pompage.

Nous avons employé le même fer Armco spécial et le même chrome électrolytique dégazé que pour la série précédente. Pour ne pas introduire de carbone dans l'alliage nous avons placé dans le creuset en graphite de l'appareil un second creuset en alumine frittée *Desmarquest*. Ce creuset était de forme tronconique pour faciliter le démoulage et permettait de fondre 50 g d'alliages voisins de 50 % Cr.

Avec un générateur à lampes de 7,5 kW donnant 5000 V avec 500.000 périodes par seconde, nous avons chauffé le bain jusqu'à 1825-1850°C. La température était contrôlée par un pyromètre optique *Ribaud* à filament visant l'intérieur du creuset par l'intermédiaire d'un miroir. Avec les départs de gaz consécutifs au chauffage assez brutal de l'appareil, nous étions obligés de couper le courant de nombreuses fois avant d'atteindre la fusion complète. Cette première partie demande environ une demi-heure mais avec le refroidissement sous vide, l'opération totale demande plus d'une heure.

A la sortie du four, le lingotin se démoule facilement, son aspect est brillant et lisse.

C'est en particulier le fer et le chrome refondus sous vide dans ces conditions qui nous ont servi pour déterminer les points extrêmes côté fer et côté chrome des courbes des propriétés des alliages fer-chrome.

Analyses.

Sur ces alliages nous n'avons pas effectué de dosages chimiques par manque de matière. Nous avons cependant fait une analyse spectrographique et nous avons photométré les raies des éléments présents en les comparant à celles d'un alliage connu de la deuxième série. Dans le cas du fer Armco spécial refondu sous vide nous avons aussi dosé quantitativement au Quantomètre A.R.L. les éléments Si, Mn, Cr, Cu, Ni, Mo et nous avons constaté que son analyse n'est pas modifiée par rapport à celle donnée au *tableau I*, seuls les gaz ont été presque entièrement éliminés.

La fusion sous vide dans les mêmes conditions d'alliages voisins de 50 % en chrome a donné des résultats comparables à ceux de la deuxième série, fondus et coulés sous vide. Cependant, par rapport aux résultats du *tableau VI*, ces alliages complémentaires ont des teneurs en Ni et Mn supérieures, mais il n'y a presque plus de silicium et plus trace d'aluminium.

*
**

Composition atomique des alliages.

Pour l'étude des propriétés des alliages fer-chrome et en particulier au voisinage de la composition équiatomique nous avons calculé la composition en atome de nos alliages.

Nous avons fait le calcul pour la teneur en chrome par rapport à celle du fer en négligeant les impuretés.

$$\text{Si } \begin{cases} a \text{ et } b \text{ sont les poids atomiques du fer et du chrome} \\ x \text{ et } y \text{ sont les \% en poids} & \text{»} & \text{»} \\ X \text{ et } Y \text{ sont les \% en atomes} & \text{»} & \text{»} \end{cases}$$

nous avons

$$X + Y = 100$$

$$\text{et } \frac{X}{Y} = \frac{b}{a} \cdot \frac{x}{y}$$

d'où l'on tire

$$Y = 100 \frac{ay}{bx + ay}$$

avec $a = 55,85$ $b = 52,01$

$$Y = 100 \frac{55,85 y}{52,01 x + 55,85 y}$$

Les résultats de ce calcul pour tous nos alliages sont reportés au *tableau VII*, classés par teneur croissante en chrome.

Pour avoir la teneur réelle en atomes de nos alliages, il faut calculer le nombre d'atomes amenés par les impuretés autres que C, N et H, éléments d'insertion qui n'interviennent pas dans le calcul. Dans les alliages voisins de la composition équiatomique fer-chrome le pourcentage des impuretés en atomes est toujours inférieur à 0,4 %, amenant une diminution des teneurs en chrome indiquées inférieures à 0,2 %. Cette correction atteint 0,3 % pour les alliages de la première série.

Dans la suite de ce travail, nous n'utiliserons plus que les compositions atomiques.

TABLEAU VII

Compositions atomiques des alliages fer-chrome — teneurs en chrome

0 (*)	20,22	29,77	32,80	42,88 (+)	43,86	44,50	44,80	45,30
46,52	47,95	49,68	50,58	58,76	66,05	77,13	100 (*)	

(*) 0 et 100 correspondent au fer spécial et au chrome électrolytique refondus sous vide.

(+) Les teneurs en italique correspondent aux alliages fondus et coulés sous vide (2^e série).

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FER-CHROME DANS LE DOMAINE DES SOLUTIONS SOLIDES α

INTRODUCTION

Pour répondre au problème qui nous était posé, étude de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ des alliages fer-chrome, nous avons d'abord cherché à connaître les propriétés des solutions solides α .

Nous avons donc étudié les propriétés physiques en fonction de la teneur en chrome des quinze alliages de 20 % à 80 % de chrome que nous avons préparés. Ces alliages sont tous obtenus à l'état α cubique centré, par maintien à haute température, 1100°C par exemple, et refroidissement rapide à l'air ou à l'eau.

Ces propriétés ont été d'abord étudiées par P. Chevenard (2) qui a publié en 1927 les courbes de densité, Point de Curie et coefficient de dilatation des alliages jusqu'à 40 % en chrome. Puis en 1931, F. Adcock (3) à partir d'alliages très purs a donné les courbes de densité, dureté Brinell, maille cristalline, Point de Curie et résistivité pour toute la gamme des alliages du fer au chrome.

Nous avons non seulement confirmé les résultats d'Adcock pour la densité, la dureté, la maille cristalline, mais nous les avons complétés par l'étude détaillée de l'anomalie magnétique et de l'anomalie dilatométrique. Nous en avons aussi donné l'explication en montrant l'existence d'une transformation ordre-désordre que présentent les alliages voisins de la composition équiatomique.

Dans ce chapitre, consacré à l'étude des propriétés de l'état α , nous donnerons d'abord les courbes de densité, dureté et maille cristalline en fonction de la composition. Nous y joindrons la courbe de la force magnétique d'arrachement à la balance puis nous étudierons la transformation magnétique de Curie et les propriétés dilatométriques des solutions solides α .

Les anomalies observées pour ces deux dernières propriétés nous conduiront à mettre en évidence et à étudier la transformation ordre-désordre, $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$, des alliages voisins de la composition équiatomique. Comme dans l'échelle des températures cette transformation est située notablement plus bas que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, nous pouvons l'étudier sans craindre l'influence de la phase sigma, trop lente à se former à cette température.

Dans la troisième partie de notre travail, nous aborderons l'étude de la transformation $\alpha_d \rightleftharpoons \sigma$, réversible à haute température.

Nous compléterons dans le domaine des basses températures ces deux études en montrant que, en principe, la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ est suivie toujours à la même température par $\alpha_o \rightarrow \sigma$. La phase α_o ordonnée est une phase métastable intermédiaire entre l'état désordonné et la phase sigma plus stable.

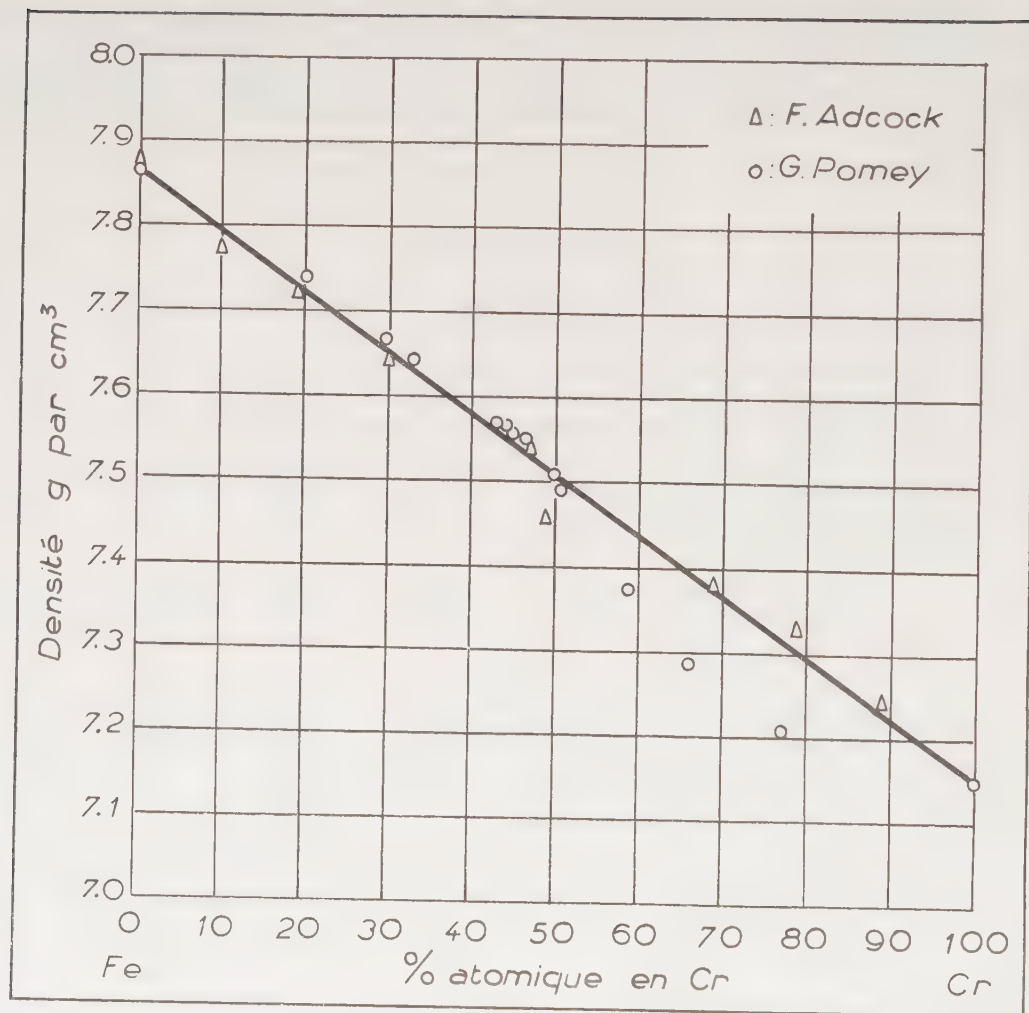


Fig. 7. — Densité des alliages fer-chrome, état α_d .

I. — PROPRIETES DES SOLUTIONS SOLIDES α

A — Densité des alliages fer-chrome.

Nous avons employé la méthode de la balance hydrostatique avec immersion de l'échantillon suspendu à un des plateaux dans du tétrachlorure de carbone, ce qui a l'avantage de dégraisser et de bien mouiller l'éprouvette.

Nos échantillons étaient des cylindres ($d = 8$ mm, $h = 15$ mm) polis électrolytiquement. Nous avons effectué la correction du fil immergé et nous avons pu opérer à température constante. Dans ces conditions la précision dépasse 5/10.000 et permet de fixer le troisième chiffre après la décimale mais la dispersion des échantillons affecte ce dernier chiffre.

Les résultats sont donnés au *tableau VIII a* pour tous ces essais. Notre fer pur, ainsi que le chrome étaient obtenus par refusion sous vide du fer et du chrome employés pour la préparation de nos alliages.

Nos alliages Fe-Cr jusqu'à 50 % Cr ont été forgés et sont exempts de microretassures, leur densité est légèrement supérieure à celle déduite de la loi des mélanges. Notre fer pur et notre chrome pur, de même que les alliages de F. Adcock ont été solidifiés en creuset dans le four et ne présentent pas de microretassures : les points correspondants sont bien alignés sur la courbe théorique. Par contre, nos trois alliages à 58,76 %, 66,05 % et 77,13 % en atomes de chrome, coulés en coquille, présentent des microretassures qui placent leur densité apparente en-dessous de la courbe théorique (*fig. 7*).

*
**

B — Dureté Vickers des alliages fer-chrome.

Nos essais ont été effectués avec une charge de 5 kg sur une machine de dureté à diamant pyramidal Vickers. Les valeurs indiquées ont été confirmées par de très nombreux essais de dureté sous 3 kg, 5 kg et 10 kg et de microdureté sous 5 à 100 grammes.

TABLEAU VIII a
Propriétés des solutions solides α_d des alliages fer-chrome

% Cr en atomes	Densité g/cm ³	Dureté kg/mm ²	Maille Å	Balance magnétique g
0	7,865	82,3	2,860 ₆	38,86
20,22	7,741	157	2,867 ₀	37,50
29,77	7,662	187	2,868 ₀	37,23
32,80	7,641	190	2,868 ₁	36,96
42,88	7,570	240	2,869 ₀	36,67
43,86	7,566	242	2,869 ₂	36,65
44,50	7,564	245	2,869 ₂	36,58
44,80	7,565	247	2,869 ₃	36,70
46,52	7,550	245	2,869 ₄	36,54
49,68	7,507	265	2,870 ₀	36,11
50,58	7,489	270	2,870 ₁	36,02
58,76	7,375	324	2,870 ₉	35,10
66,05	7,287	389	2,872 ₀	33,25
77,13	7,208	400	2,873 ₆	3,75
100	7,150	120	2,878 ₆	

Les résultats sont reportés dans le *tableau VIII a* et sur la *figure 8*. La courbe de cette figure présente un maximum, ce qui est habituel pour un système binaire AB donnant des solutions solides continues de A en B. Le maximum qui serait au milieu si les deux duretés de A et de B étaient égales est déporté vers B si sa dureté est notablement plus élevée que celle de A, comme c'est le cas pour les alliages Fe-Cr.

Quant à la détermination de la dureté du chrome, elle varie dans de très larges limites selon le mode de préparation et les recuits !

Notons aussi que notre fer pur laminé à chaud avait une dureté de 103 Vickers, plus élevée que celle du fer refondu sous vide, 82,3 Vickers.

Enfin, notre courbe obtenue par mesure de la dureté Vickers est semblable à celle obtenue par Adcock avec la dureté Brinell (3).

*
**

C — Maille cristalline.

Nous avons déterminé la variation de maille des solutions solides cubiques centrées Fe-Cr avec la teneur en chrome. Nous nous sommes servi d'échantillons micrographiques polis électrolytiquement pour enlever la couche écrouie et nous avons noté le déplacement de la raie (110) de la maille α . Notre appareil était un Norelco à tube scellé, équipé d'un compteur de *Geiger Muller*. Nous avons employé la longueur d'onde du chrome $\lambda K \alpha = 2,2909 \text{ \AA}$ et nous avons déterminé le sommet de la raie en comptant le nombre de coups reçus pendant un temps donné avec un compteur à impulsions placé à la suite du tube *G.M.* (*tableau VIII a*).

Nous avons étalonné l'appareil autour de $2\theta = 68^\circ 8'$ avec une poudre de silicium étalon [raies (331) et (422)]. La précision des mesures dépasse $0,0005 \text{ \AA}$ mais elle est réduite par la dispersion des résultats sur les divers échantillons.

Ces résultats, quoique légèrement différents de ceux de G.D. Preston (3), donnent pour les alliages fer-chrome une courbe analogue d'écarts par rapport à la loi de Végard (*fig. 9*).

Nous constatons que ces écarts sont de signes différents selon la composition. Ceci veut dire que pour de faibles concentrations en chrome, les atomes de chrome sont moins compressibles que les atomes de fer et inversement pour les fortes concentrations en chrome. Il se peut aussi qu'intervienne ici l'achèvement de la couche électronique 3d des atomes de chrome.

*
**

D — Ferromagnétisme.

A ces données sur les solutions solides α des alliages fer-chrome nous joindrons celles que nous avons obtenues à la balance magnétique construite par J. Dedieu et décrite dans sa thèse (47). Cet appareil nous a servi à suivre la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ d'une phase ferromagnétique en une phase paramagnétique par la mesure de la force nécessaire pour arracher un échantillon cylindrique mis au contact d'un électro-aimant.

La balance est sensible à 0,01 g et nous encadrons le résultat de la pesée à $\pm 0,01 \text{ g}$ près (*tableau VIII a*).

La courbe de la force d'arrachement varie linéairement avec la teneur en chrome tant que l'alliage est très ferromagnétique à la température ambiante. L'attraction décroît très brutalement vers 70 % en atomes de chrome, teneur pour laquelle le point de Curie est voisin de la température ambiante (*fig. 10*).

*
**

E — Propriétés thermomagnétiques des alliages fer-chrome.

1° — Méthode.

Nous nous sommes servi d'un thermomagnétomètre Chévenard et nous avons déterminé la température du point de Curie de chacun de nos alliages.

L'appareil a été étalonné en température en calant la balance et en remplaçant l'échantillon par un petit cylindre d'acier percé d'un trou contenant un couple platine-platine rhodié. L'étalonnage a été ensuite vérifié à l'aide de deux courbes thermomagnétiques, l'une de fer pur (point de Curie = 770°C), l'autre de nickel pur (point de Curie = 353°C).

Nous avons employé comme éprouvettes de petits barreaux cylindriques ($L = 15 \text{ mm}$, $d = 2,8 \text{ mm}$) argentés électrolytiquement pour éviter toute oxydation superficielle. Nous avons choisi l'argent qui est moins altérable que le cuivre et qui ne diffuse pas dans le fer.

Dans le cas de l'alliage à 77,13 % en atomes de chrome, nous avons utilisé le montage de l'*IRSID* où le

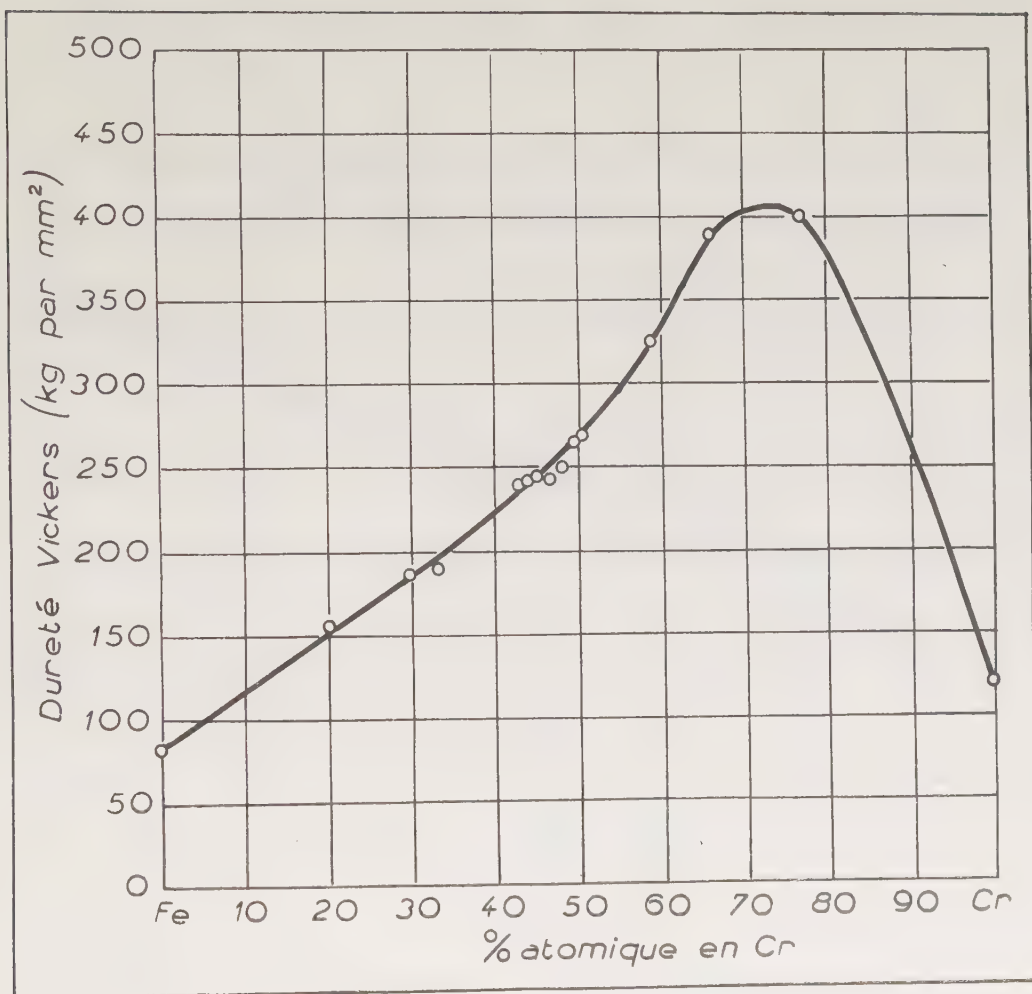


Fig. 8. — Dureté des alliages fer-chrome, état α_d .
(Diamant Vickers sous 5 kg de charge)

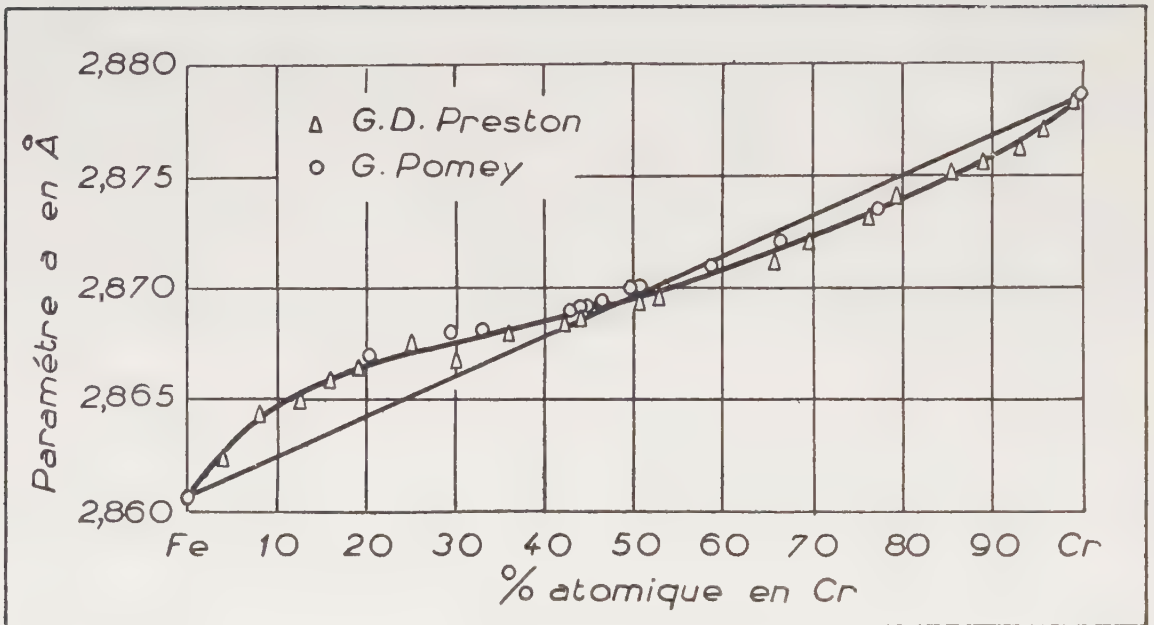


Fig. 9. — Variation du paramètre de maille des alliages fer-chrome, état α_d cubique corps centré.

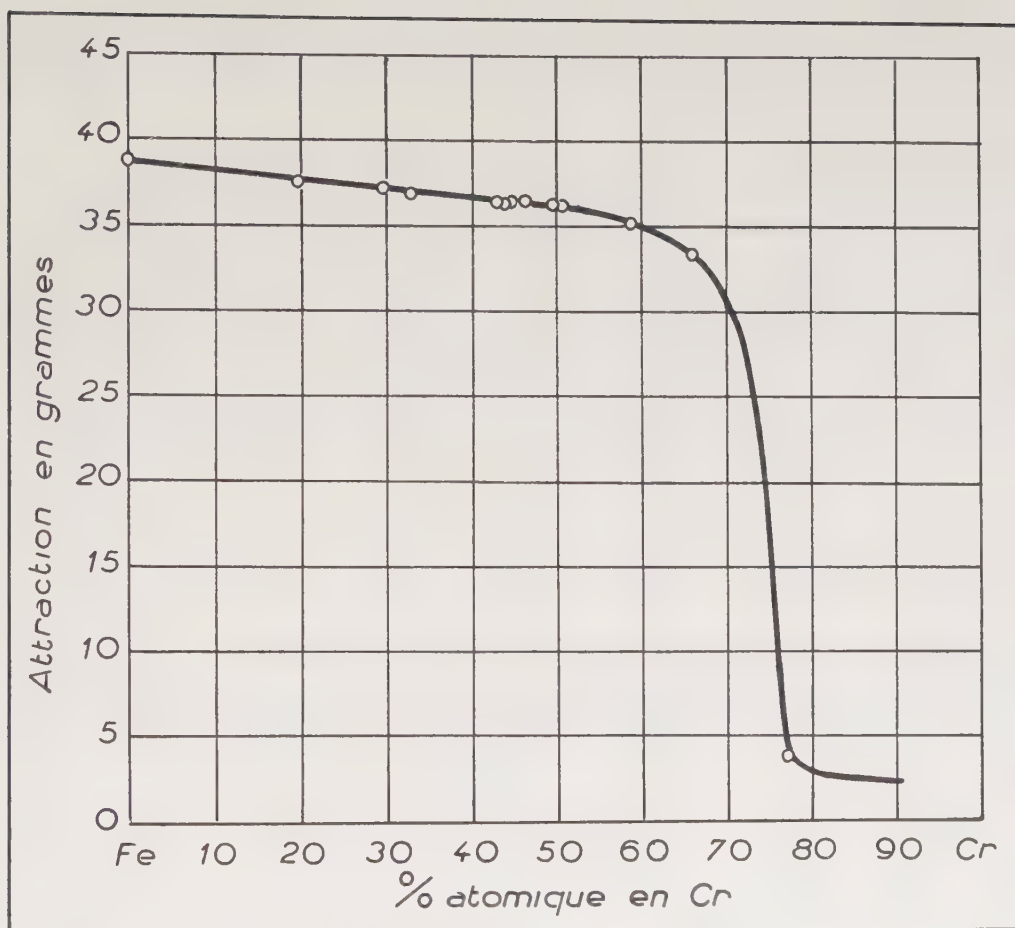


Fig. 10. — Force d'arrachement à la balance magnétique des alliages fer-chrome, état α_d .

four est remplacé par un vase Dewar refroidi par une circulation forcée de vapeur d'azote liquide. Le pyros est enlevé et un barreau d'aluminium est mis à sa place.

Nous avons défini l'état de départ de nos solutions solides cubiques centrées pour nos alliages par un recuit de 1 h à 1140°C suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Les échantillons sont alors placés dans le thermomagnétomètre et chauffés selon un cycle parcouru à vitesse constante, chauffage et refroidissement, de 250°C/h.

2° — Résultats.

Nous avons tracé la courbe de la température du point de Curie en fonction de la teneur en chrome (voir *tableau XIII* et *fig. 27*) pour les solutions solides cubiques centrées. En règle générale, nos courbes expérimentales présentent une chute brutale du ferromagnétisme (alliages homogènes, échantillons courts) qui permet de bien suivre toutes variations de la température du point de Curie dont la définition ne présente pas d'ambiguïté.

Pour les teneurs inférieures à 40 % en atomes de chrome, les courbes thermomagnétiques sont pratiquement réversibles, chauffage et refroidissement presque superposés ($\Delta \theta \leq 5^\circ\text{C}$ environ) (*fig. 11*).

Pour les alliages ayant de 40 % à 70 % en atomes de chrome, les courbes thermomagnétiques présentent des anomalies (*fig. 13*), que nous allons étudier. Seule la courbe du premier chauffage après la trempe à l'eau donne un point de Curie reproductible : le point de Curie de l'état stable à haute température.

Enfin, pour l'alliage à 77,13 % en atomes de chrome, deux essais consécutifs nous ont donné par refroidissement lent des températures de Curie de -145°C . Dans les deux cas les courbes de réchauffage sont inutilisables car elles présentent de nombreuses irrégularités dues à la condensation d'eau et au givrage. Il peut sembler paradoxal que le givre ne soit gênant qu'au réchauffage, cela provient du renversement du gradient de température, la glace se sublimant pour se condenser sur la paroi froide qui est alors l'éprouvette.

*
**

F — Propriétés dilatométriques des alliages fer-chrome.

1° — Méthode.

Nos essais préliminaires sur les alliages fer-chrome à l'état α et à l'état σ nous ont rapidement conduit à abandonner les dilatomètres différentiels à sensibilité normale (coefficient d'amplification des dilatations $K_2 = 150$ pour l'enregistrement mécanique, $K_2 = 300$ pour l'enregistrement photographique) pour employer un dilatomètre différentiel à enregistrement photographique de haute sensibilité (coefficients d'amplification des températures $K_1 = 150$, des dilatations $K_2 = 600$) qui nous a permis d'étudier les anomalies dilatométriques de ces alliages.

Pour l'étude des alliages fer-chrome à l'état α nous avons en général utilisé un cycle de chauffage à loi linéaire de 250°C/h qui assure un bon équilibre de température entre l'éprouvette et le pyros étalon. De plus, les échantillons, cylindres de 55 mm de longueur, ont été argentés électrolytiquement, comme les éprouvettes thermomagnétiques, pour éliminer tout effet de l'oxydation superficielle.

Nos essais étaient effectués à partir d'un état α initial obtenu par un recuit de 1 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau.

2° — Résultats.

a) Courbes dilatométriques.

Nous avons tracé les courbes dilatométriques différentielles de nos divers alliages fer-chrome. Ces courbes sont dans l'ensemble très voisines et ont l'aspect général de la *figure 12*.

Pour les teneurs en chrome inférieures à 33 % en atomes nous constatons l'existence d'une anomalie réversible comme sur la *figure 12*. La température de cette anomalie déterminée sur la courbe dérivée correspond très exactement avec la température du point de Curie (voir *tableau IX*).

La courbe des moments magnétiques en fonction de la composition de ces alliages décroît régulièrement et rapidement quand la teneur en chrome croît (5). Nous devons donc nous attendre à une diminution corréla-

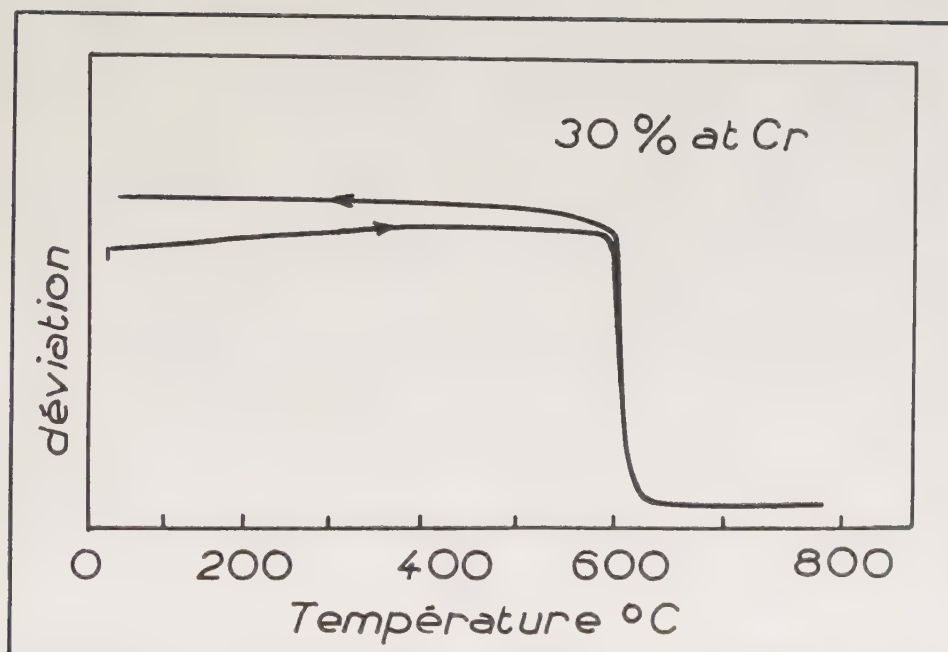


Fig. 11. — Courbe thermomagnétique d'un alliage à 30 % at. Cr.

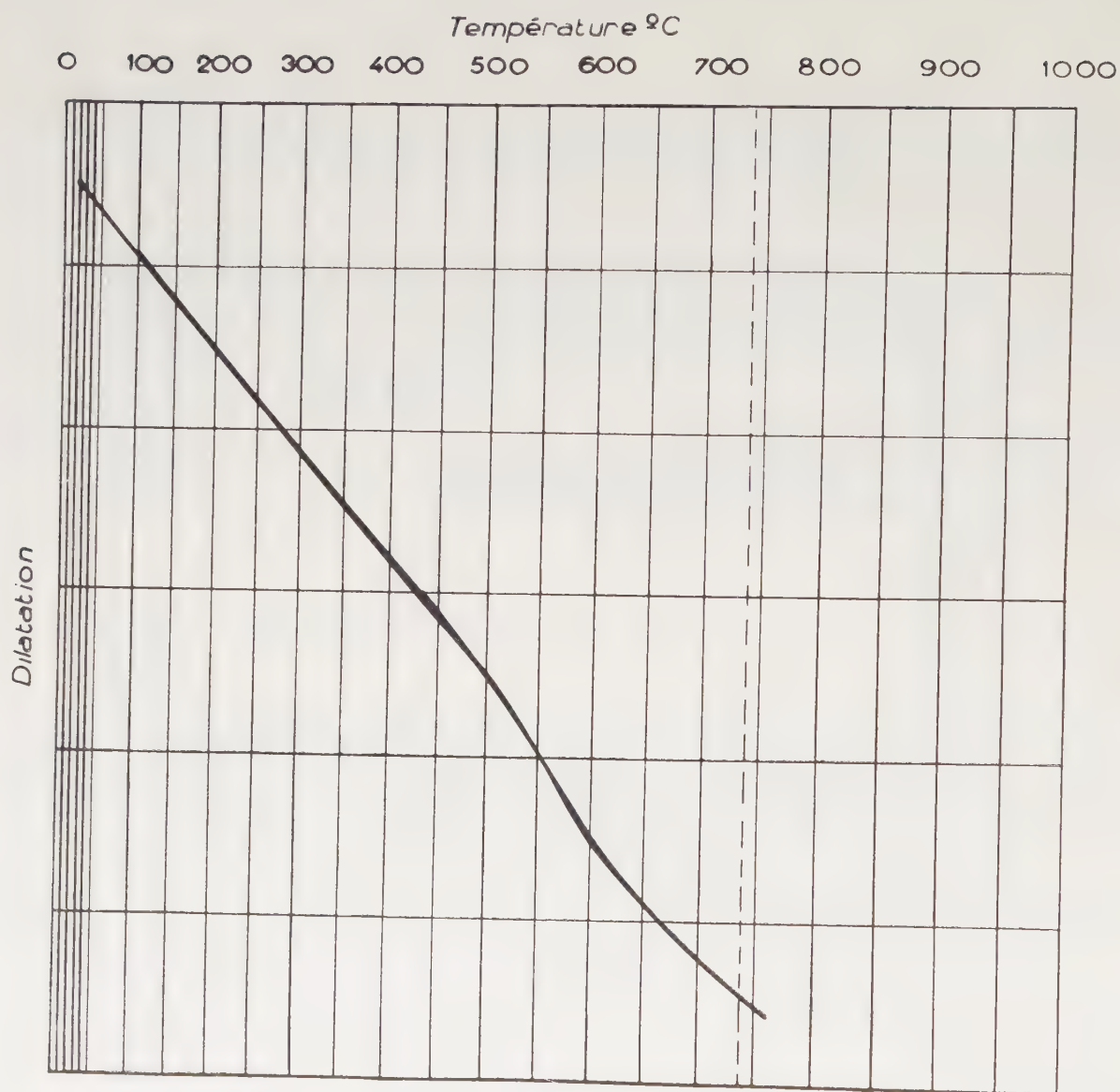


Fig. 12. — Courbe dilatométrique d'un alliage à 30 % at. Cr.

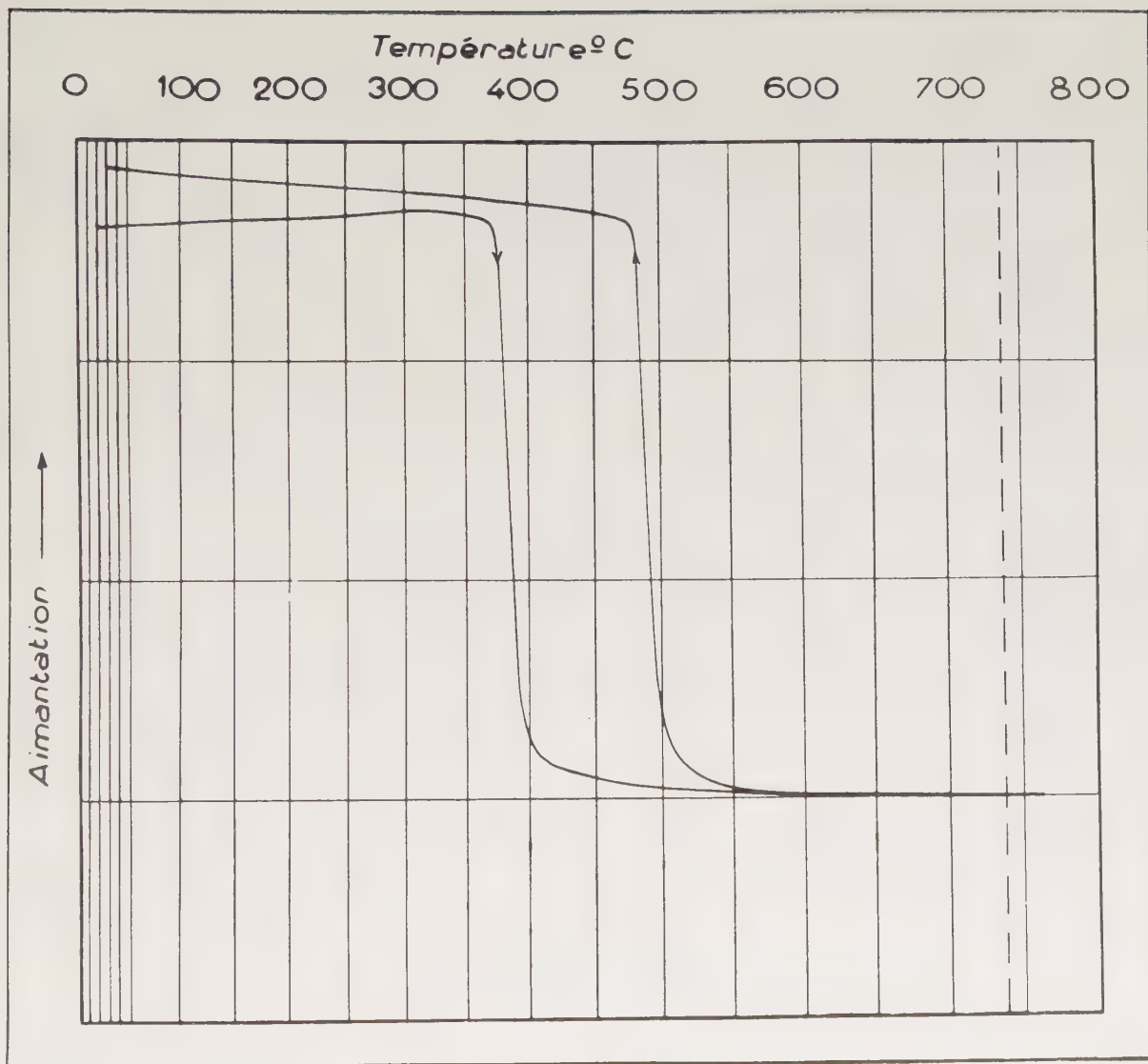


Fig. 13. — Cycle thermomagnétique d'un alliage à 45,3 % at. Cr, porté 1 h à 1100°C et trempé à l'eau.

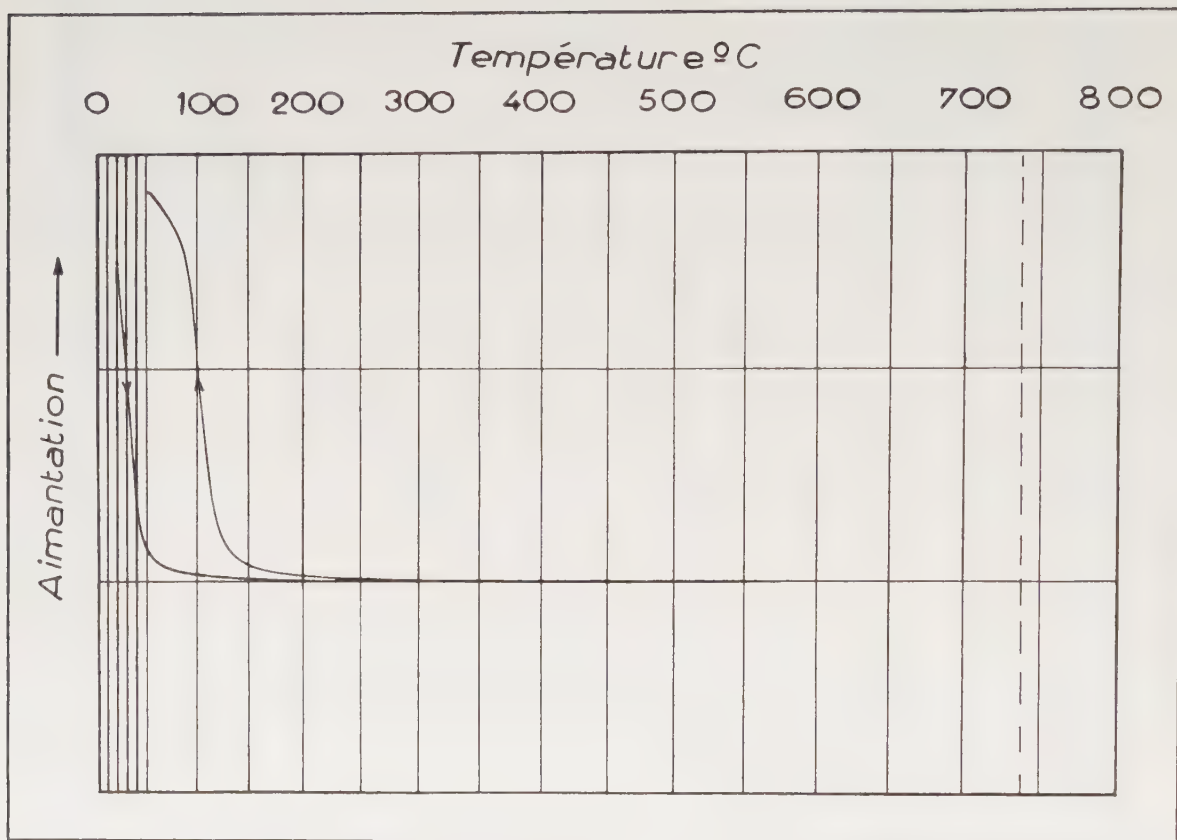


Fig. 14. — Courbe thermomagnétique d'un alliage à 66 % at. Cr, porté 1 h à 1100°C et trempé à l'eau.

tive de l'anomalie dilatométrique correspondante. C'est en effet ce que nous constatons ; si elle est encore visible à 30 % Cr elle ne l'est pratiquement plus au-delà de 42 % Cr. Pour ces alliages apparaît alors une autre anomalie qui n'est plus exactement réversible et qui ne varie pas sensiblement en température lorsque la teneur en chrome croît de 42 % à 77 % en atomes de chrome. Nous étudierons en détail dans les chapitres suivants cette anomalie qui ne correspond plus à la transformation magnétique.

TABEAU VIII b

Coefficient de dilatabilité vraie des alliages fer-chrome

% at. Cr	Température °C							
	100	200	300	400	500	600	700	800
Fe	12,05	13,53	14,85	16,03	16,78	16,95	16,48	14,50
20,22	9,99	10,81	11,61	12,42	13,23	13,25	14,60	16,72
29,77	9,95	10,61	11,40	12,25	12,64	12,33	15,28	17,31
32,80	9,73	10,46	11,33	12,17	12,72	14,01	16,04	17,66
44,80(*)	9,15	9,50	10,11	11,06	12,92	12,91	14,75	17
	9,34	10,02	10,85	11,69	12,65	13,25		
50,58(*)	9,84	10,19	10,89	12,31	13,70	13,46	15,30	16,94
	9,84	10,53	11,50	12,16	12,94	13,88	15,50	
58,76	8,85	9,70	10,57	11,54	12,52	13,62	15,22	16,20
66,05	8,73	9,58	10,53	11,54	12,45	13,10	14,50	16,0
77,13	8,82	9,75	10,65	11,54	12,37	13	13,95	15,36

(*) Le chiffre supérieur correspond à l'état désordonné, le chiffre inférieur à l'état ordonné (voir fig. 109).

b) Coefficient de dilatation vraie.

La dilatabilité vraie α d'un échantillon de longueur initiale l_0 à la température $\theta^\circ\text{C}$ est donnée par

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{d\theta}.$$

En fonction des données du dilatomètre elle s'exprime par

$$\alpha_{\text{échantillon}} = \alpha_{\text{étalon}} + \frac{K_1}{K_2} (\alpha_{\text{étalon}} - \alpha_{\text{silice}}) \frac{dy}{dx}.$$

La dilatabilité de l'étalon de pyros est connue ainsi que celle de la silice et le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ des coefficients d'amplification selon ox (température) et oy (dilatation). Il suffit d'évaluer la dérivée $\frac{dx}{dy}$ de la courbe au point d'abscisse $\theta^\circ\text{C}$.

Nous avons déterminé graphiquement la tangente à la courbe dilatométrique d'où la valeur de $\left(\frac{dx}{dy}\right)_\theta$.

De cette façon, les coefficients de dilatation vrais sont connus à $0,1 \cdot 10^{-6}$ près.

Nous avons reporté les valeurs de $10^6 \alpha$ pour les différents teneurs en chrome en fonction de la température dans le tableau VIII b et sur la figure 109.

..

G — Oxydation à l'air.

Les alliages fer-chrome sont connus pour leur bonne résistance aux agents chimiques et à l'oxydation dès que la teneur en chrome devient notable. Cette dernière propriété simplifie les conditions d'analyse thermique de nos alliages à 50 % Cr pour lesquels l'oxydation se limite à une couche superficielle qui n'influe pas sur le mécanisme des transformations de phase et ne nous oblige pas à opérer sous atmosphère contrôlée.

Nous avons cependant effectué des cycles thermomagnétiques et des diagrammes de diffraction X Debye-Scherrer sur échantillons oxydés pour reconnaître les oxydes formés et éliminer leur influence sur nos mesures.

1° — Oxydation à hautes températures.

Nous avons effectué sur nos alliages des maintiens à haute température de 15 mn à 60 mn depuis 1000°C jusqu'à 1200°C avant refroidissement rapide. Après un tel traitement effectué à l'air, nous avons obtenu les résultats suivants au cours d'un essai thermomagnétique consécutif :

% at. Cr	Point de Curie de l'oxyde
—	—
20,22	680°C
29,77	630°C-640°C (dédoublé)
32,80	615°C-625°C (id).

Ces températures indiquent que l'oxyde formé est Fe_2O_3 avec une faible quantité de chrome (54), sous forme d'oxyde mixte $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$. Au-delà de 40 % Cr, il faut des maintiens beaucoup plus longs (plusieurs heures) pour que le point de Curie des oxydes formés soit visible au thermomagnétomètre.

Dans ce dernier cas, plusieurs heures à 1100°C pour un alliage à 46,52 % at. Cr, nous avons observé un point de Curie faible, étalé entre 500°C et 510°C, ce qui correspond à environ 20 % de Cr_2O_3 en mole dans l'oxyde mixte tandis que la diffraction de rayons X précise la structure rhomboédrique de l'oxyde mixte en surface.

2° — Oxydation à températures modérées.

Nous avons étudié l'oxyde formé sur nos échantillons voisins de 50 % Cr soumis à des maintiens prolongés, jusqu'à 1000 h, à des températures inférieures à 800°C pour provoquer la formation de σ .

Au cours de ces essais, les échantillons se recouvrent d'une couche d'oxyde gris-vert qui devient gris foncé et il semble qu'au bout de quelques heures de maintien, l'épaisseur de cette couche ne progresse plus que très lentement, la couche superficielle limitant l'oxydation profonde.

Nous avons constaté qu'avec le temps de maintien, le point de Curie de l'oxyde se déplace lentement de 570°C à 650°C correspondant à un enrichissement en fer de l'oxyde mixte $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

Par diffraction de rayons X nous confirmons la présence de la structure rhomboédrique dont l'aspect caractéristique et les raies fines nous permettent de distinguer facilement l'oxyde des phases α et σ .

Pour des températures inférieures à 600°C, des maintiens de l'ordre de 500 h sont insuffisants pour provoquer une oxydation visible au thermomagnétomètre Chevenard.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de J. Moreau (54) qui a étudié le mécanisme de l'oxydation des alliages fer-chrome.

D'autre part, ces essais montrent le caractère très limité de l'oxydation de ces alliages et ils nous permettent d'identifier facilement la présence d'oxyde.

II. — ETUDE DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DES ALLIAGES VOISINS DE LA COMPOSITION EQUIATOMIQUE

A — Découverte du phénomène.

1° — *Anomalie thermomagnétique.*

Si nous portons dans le thermomagnétomètre un de nos alliages voisins de 50 % en atomes de chrome traité 1 h à 1100°C et refroidi à l'eau, nous constatons sur la courbe enregistrée l'existence de *deux points de Curie* (fig. 13).

Le premier point, situé à la température la plus basse, correspond au chauffage. Il est caractéristique de l'alliage trempé à partir d'une température élevée : c'est le point de Curie de l'état haute température.

Le second point, toujours situé à une température supérieure à celle du premier, est uniquement fonction des conditions de l'essai thermomagnétique (loi de chauffage, température maximum atteinte). L'écart entre les deux points peut être faible, une dizaine de degrés, ou déjà important jusqu'à près de cent degrés !

a) *Cycles successifs à température modérée.*

Sur un même échantillon, effectuons des cycles thermomagnétiques successifs. Si les cycles sont effectués à vitesse constante modérée, 250°C/h et si la température maximum atteinte reste inférieure à une température critique que nous définirons plus loin, nous constatons que les cycles successifs se juxtaposent. Le point de Curie au cours d'un réchauffage est le même que celui du refroidissement précédent (fig. 15).

Finalement, l'écart entre les courbes du chauffage et du refroidissement diminue, ces courbes sont presque superposées : les cycles deviennent réversibles. La température du point de Curie s'est stabilisée ; des cycles ultérieurs donneront la même valeur. Nous avons atteint le point de Curie de l'état recuit, stable à basse température.

Durant tout le déplacement du point de Curie, les courbes thermomagnétiques gardent leur acuité sans jamais se coucher comme dans le cas d'alliages hétérogènes ni se dédoubler comme dans le cas de deux phases distinctes. Le point de Curie varie en température au cours de la transformation mais il reste toujours net et précis.

Enfin, la hauteur totale de la déviation qui caractérise l'intensité du ferromagnétisme ne change pratiquement pas avant et après la transformation.

b) *Cycle avec palier.*

Si le premier cycle thermomagnétique d'un alliage trempé à partir de 1100°C est arrêté à une température légèrement supérieure à celle de son point de Curie au réchauffage et si l'échantillon est maintenu à cette température, nous constatons un retour progressif du magnétisme correspondant au passage de l'état trempé, stable à haute température, paramagnétique en ce point, à l'état stable à basse température encore ferromagnétique (fig. 16).

Lorsque la déviation correspondant à cette réapparition du ferromagnétisme a retrouvé la valeur initiale, la transformation est totale et, si nous poursuivons le chauffage à température plus élevée, nous obtenons bien le point de Curie de l'état stable à basse température.

c) *Elimination des tensions de tremp.*

Pour réduire au minimum l'influence possible des tensions de tremp sur le phénomène que nous étudions, nous avons déterminé la température la plus basse possible de maintien dans le domaine stable à chaud et nous avons cherché à diminuer l'intervalle de température lors de la tremp pour maintenir à froid cet état.

Un échantillon de 44,80 % Cr est d'abord porté 1 h à 650°C puis trempé dans un bain de sel à 400°C et maintenu 1 h à cette température avant d'être refroidi très lentement jusqu'à l'ambiante. Nous justifierons plus loin le choix de ce cycle thermique.

L'échantillon est alors placé dans le thermomagnétomètre et indique au chauffage un point de Curie de 420°C. Au refroidissement le point de Curie est 485°C. Comme ces deux températures sont les mêmes que celles obtenues avec un échantillon trempé à 1100°C à l'eau, c'est que les tensions de tremp n'ont pas modifié le phénomène.

d) Conclusions : hypothèse d'une transformation ordre-désordre.

Tout ceci montre que nous sommes en présence d'une transformation particulière et non pas d'un simple phénomène d'hystérésis du point de Curie. Nous n'avons pas une transformation allotropique du premier ordre avec formation d'une seconde phase distincte de la première, sinon nous aurions un dédoublement du point de Curie. De plus cette transformation ne s'accompagne pas de variation importante de composition car les courbes restent très anguleuses.

L'existence de la boucle au cours d'un essai thermomagnétique nous a fait penser à un mécanisme d'anti-ferromagnétisme avec un point de transformation mais nous avons constaté que les cycles successifs se juxtaposent mais ne se superposent pas. Nous n'avons pas comme dans le cas de Mn Bi (*) un point de transformation, dédoublé par hystérésis, mais bien deux points de Curie. La seule hypothèse que nous pouvons alors formuler est la formation d'un état ordonné à basse température à partir de l'état désordonné haute température maintenu par trempe (49). Les examens micrographiques confirment d'ailleurs qu'il n'y a ni seconde phase ni précipités formés.

2° — Anomalie dilatométrique.

Si nous plaçons dans le dilatomètre un de nos alliages voisins de 50 % en atomes de chrome traité 1 h à 1100°C et refroidi à l'eau, nous observons que la courbe dilatométrique différentielle présente une anomalie (fig. 17).

Celle-ci se manifeste au chauffage par une dilatation étalée entre 450°C et 500°C suivie d'une contraction entre 550 et 600°C. Au refroidissement nous n'observons qu'une dilatation entre 550 et 500°C. D'une part, l'anomalie n'est pas exactement réversible, d'autre part elle ne varie pas sensiblement en température quand la teneur en chrome passe de 43 à 66 %.

a) Cycles successifs à température modérée.

Sur le même échantillon effectuons un deuxième cycle dans les mêmes conditions, à vitesse de chauffage modérée (250°C/h) et à température maximum modérée.

Nous constatons sur ce second cycle une seule anomalie semblable à celle du refroidissement du premier cycle. Cette fois le cycle est réversible (fig. 18).

Les courbes dilatométriques des cycles ultérieurs sont superposables.

b) Cycle avec palier.

Nous avons arrêté la dilatation d'un alliage recuit 1 h à 1100°C et trempé à l'eau, après la dilatation qui se manifeste au cours du premier chauffage (fig. 19).

Le refroidissement ne présente pas de contraction. Si le palier est prolongé on constate pendant ce temps une faible dilatation de l'échantillon.

Un chauffage ultérieur donne une courbe du deuxième cycle comme indiqué au paragraphe précédent.

c) Résultats : confirmation d'une transformation ordre-désordre.

Ces observations s'expliquent dans l'hypothèse d'une transformation ordre-désordre (49).

Le caractère irréversible de la première dilatation s'interprète par la transformation de l'état haute température α_d conservé à froid par trempe, mais métastable, en l'état stable à basse température : α_o . Cette dilatation est progressive et correspond à $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ irréversible dans le domaine basse température. Elle ne sera observable que sur la première dilatation d'un échantillon trempé à partir d'une température élevée.

Au contraire, la contraction réversible observée entre 550 et 600°C correspond au passage du domaine α_o basse température au domaine α_d haute température. On comprend qu'elle soit légèrement rejetée quelques dizaines de degrés plus bas au cours du refroidissement.

Cette transformation se présente en dilatométrie comme une anomalie et nous avons dû employer une sensibilité inhabituelle en métallographie ($K_2 = 600$) pour l'analyser.

(*) Étudié par C. Gullaud (48).

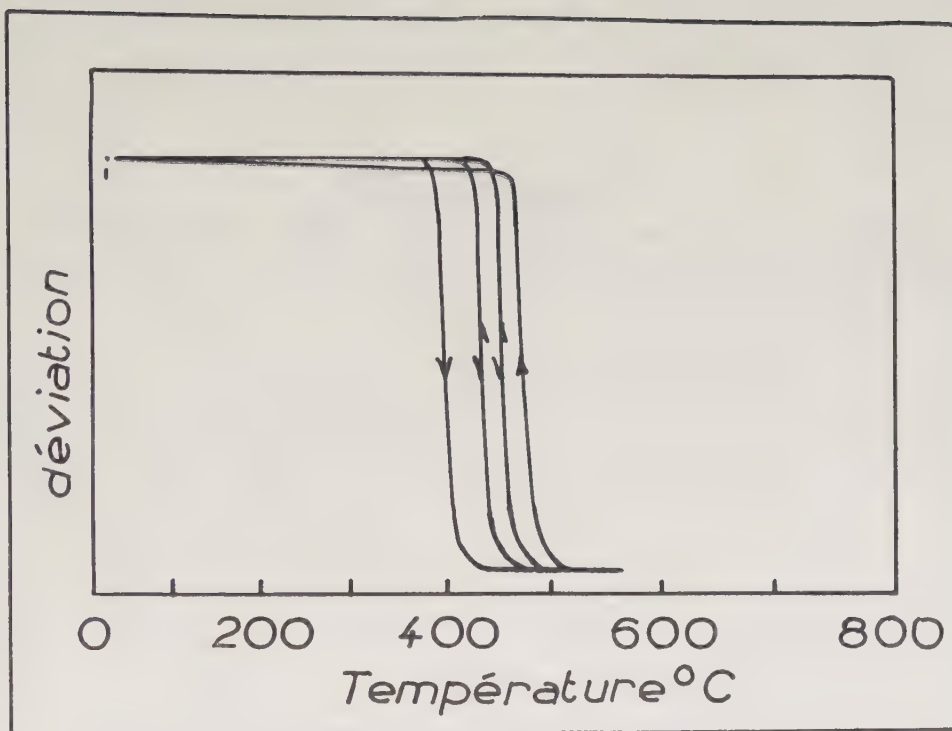


Fig. 15. — Cycles thermomagnétiques successifs (45,30 % at. Cr).

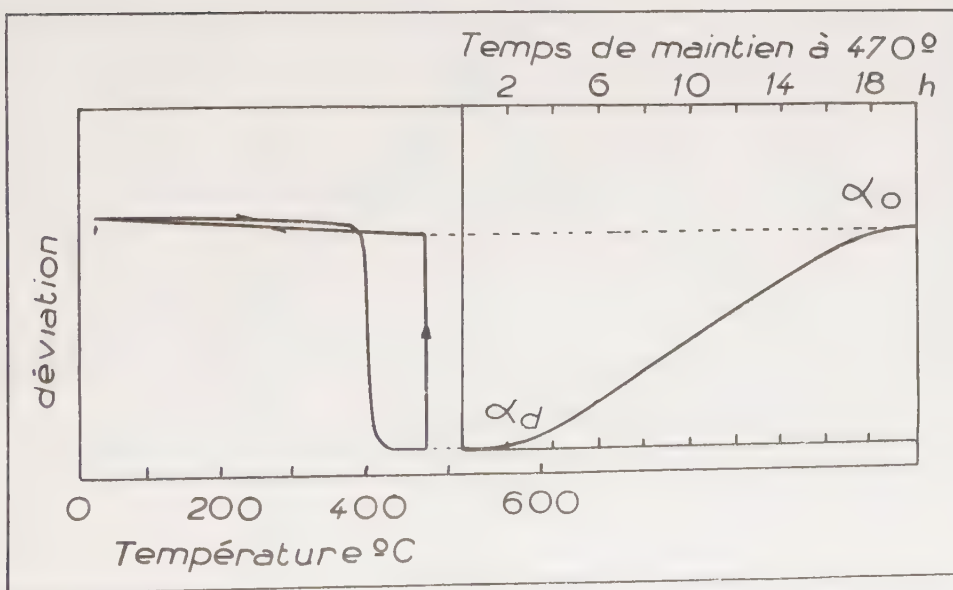


Fig. 16. — Cycle thermomagnétique avec palier isotherme (44,80 % at. Cr).

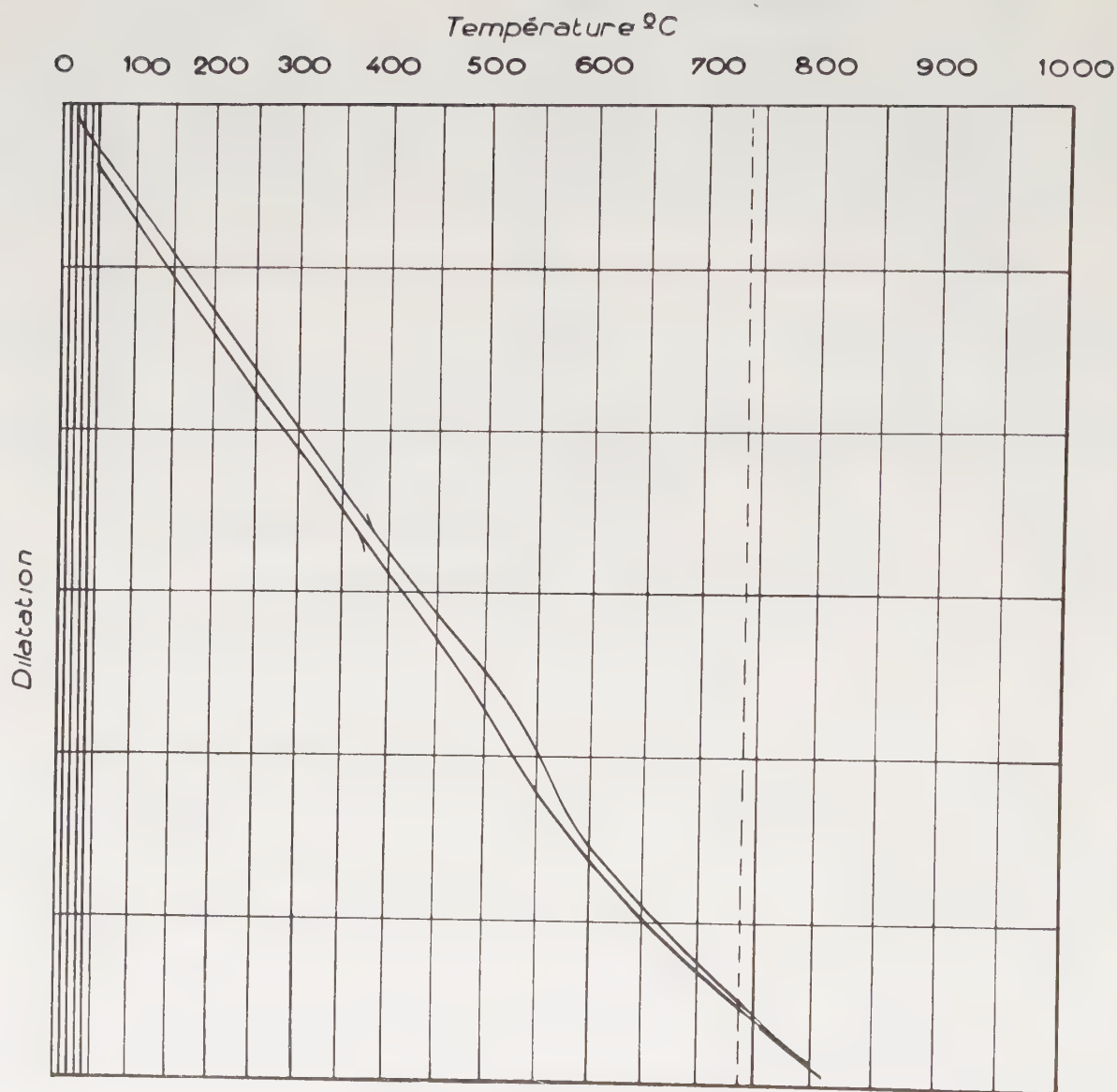


Fig. 17. — Dilatométrie différentielle d'un alliage à 49,7 % at. Cr.
porté 1 h à 1100°C et trempé à l'eau.

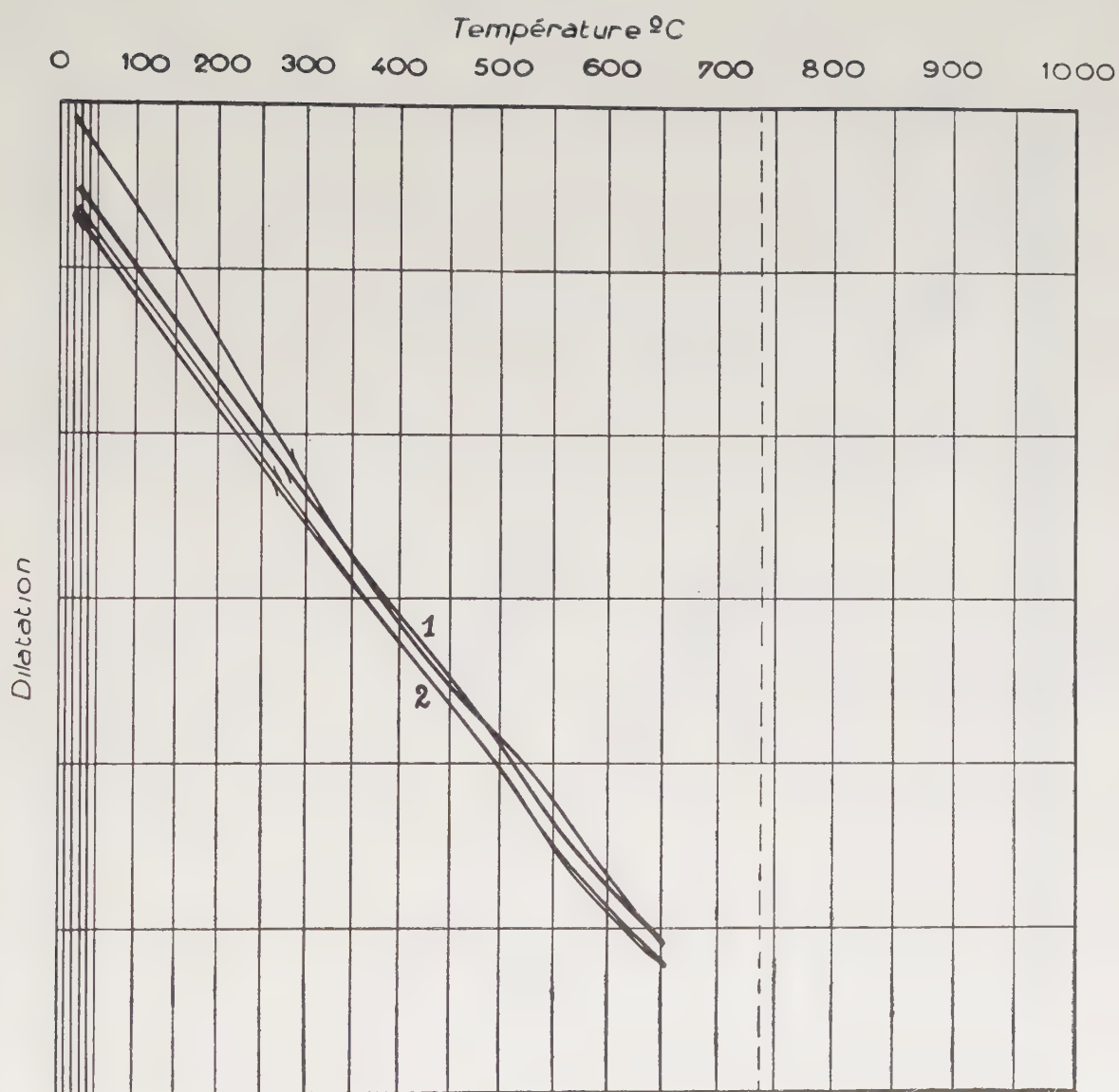


Fig. 18. — Cycles dilatométriques successifs sur un alliage à 48 % at. Cr.
(Le deuxième cycle a été décalé, en-dessous du premier, pour faciliter la lecture.)

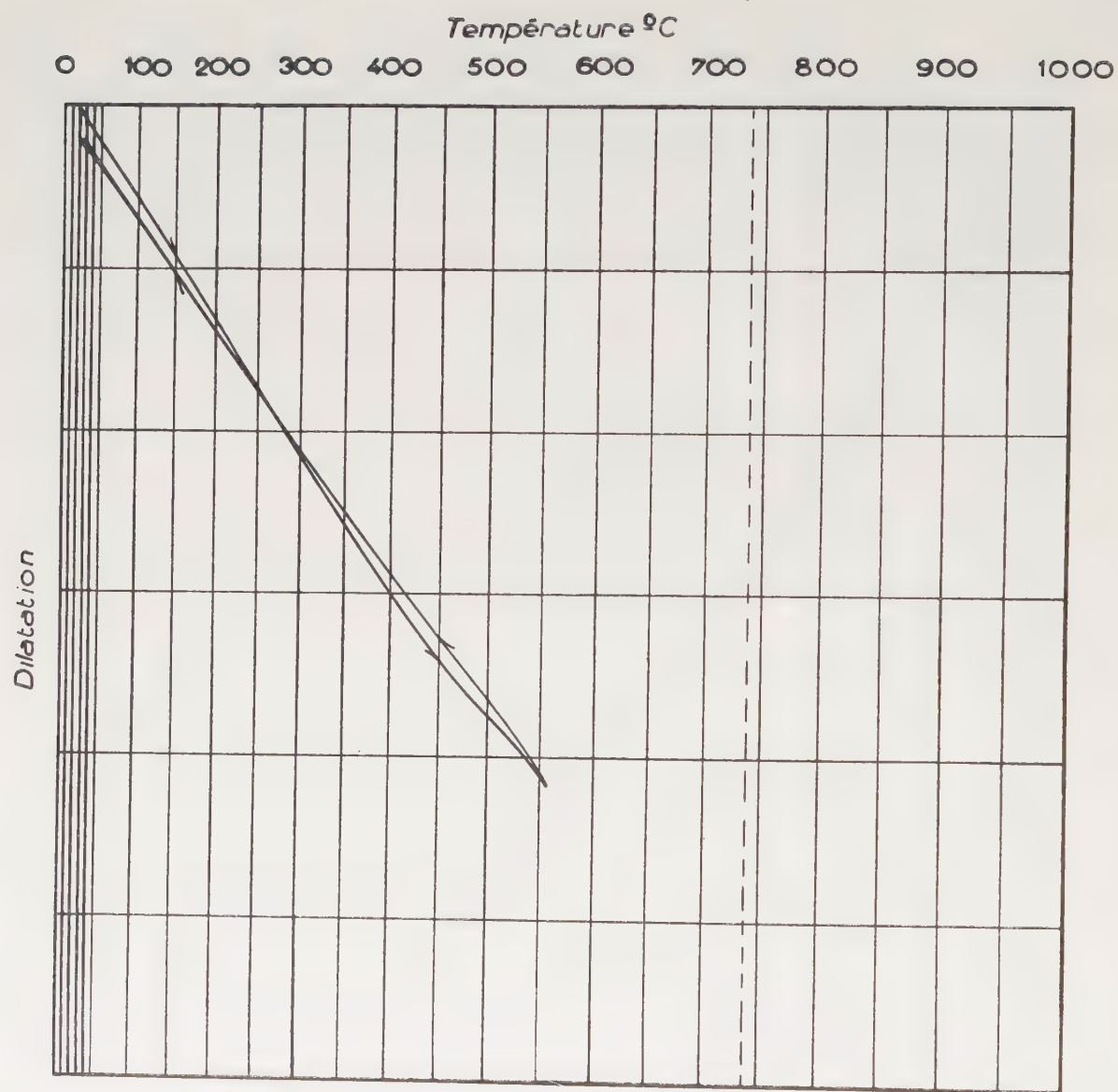


Fig. 19. — Cycle dilatométrique avec palier, 48 % at. Cr.

Cette étude préliminaire conduite à températures variables ne permet pas la définition précise des températures critiques de transformation ordre-désordre que nous avons alors déterminées plus loin de façon isotherme.

Cependant le tracé des courbes dérivées de nos courbes dilatométriques différentielles nous donne avec précision les températures des maximum et minimum correspondant aux deux points d'inflexion de l'anomalie complète. Ces températures correspondent à celles où la vitesse de transformation passe par un maximum, la première α_d trempé $\rightarrow \alpha_o$ vers 480°C, la seconde $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$ vers 600°C (fig. 20).

Nous voyons qu'elles sont décalées par rapport aux températures critiques de la même manière que les vitesses maximum par rapport aux températures d'équilibre dans la théorie de Tammann pour les transformations de phases.

Cette introduction à la cinétique des transformations ordre-désordre indique que pour plus de précision nous devons opérer par voie isotherme. Ce sont là des essais nombreux et longs, aussi avons-nous remis à plus tard l'étude de ce problème fondamental.

Les résultats qui figurent au tableau IX nous montrent que jusqu'à des teneurs en chrome voisines de 40 % l'anomalie dilatométrique qui ne donne qu'un minimum sur la courbe dérivée est bien confondue avec l'anomalie due à la transformation magnétique. Par contre, l'écart va croissant entre les températures de l'anomalie dilatométrique et la température de Curie quand la teneur en chrome dépasse 42 %.

Enfin nous voyons que l'anomalie dilatométrique est décelable jusqu'à 77,13 % at. de chrome. Elle n'est réellement notable qu'entre 48 % et 59 % at. de chrome, au-delà elle est de plus en plus faible et nous avons dû augmenter encore l'amplification de notre dilatomètre ($K_2 = 680$) pour préciser les températures des points d'inflexion dans le cas des alliages à 66,05 % et à 77,13 % at. de chrome.

TABLEAU IX
Anomalies dilatométriques des alliages fer-chrome

% at. Cr	M °C	m °C	Température de Curie état α_d °C	Températures critiques		Observations
				inférieure °C	supérieure °C	
0 (Fe)	—	770	770	—	—	anomalie de point de Curie
20,22	—	668	670	—	—	»
29,77	—	570	580	—	—	»
32,80	—	540	545	—	—	»
42,88	480	560	450	510	650	anomalie ordre-désordre
43,86	500	600	415	(510) (*)	(640) (*)	»
44,80	490	615	400	515	630	»
45,30	500	610	395	(515) (*)	(630) (*)	»
46,52	500	610	380	520	625	»
47,95	505	605	360	(520) (*)	(620) (*)	»
49,68	510	610	320	525	625	»
50,58	505	630	295	525	625	»
58,76	525	620	175	< 580	650	»
66,05	500	630	45	600	650	»
77,13	480	660	— 145			

M : température du maximum de la courbe dérivée.

m : température du minimum de la courbe dérivée.

(*) : entre parenthèses, températures critiques lues sur les courbes de la figure 20 non déterminées directement.

B — Analyse thermique à loi linéaire.

1° — Thermomagnétométrie.

Nous avons utilisé pour le chauffage de notre four une loi linéaire de 250°C/h tant au chauffage qu'au refroidissement, donnée par la came du régulateur Chévenard à fil dilatable.

Nous donnerons ici le résumé des nombreux cycles ainsi effectués, et les chiffres numériques se rapportant à l'alliage à 49,68 % de chrome en atomes.

a) *Etat initial : 1 h à 1100°C et trempe à l'eau.*

Si la température maximum atteinte au cours du cycle reste faible, inférieure à 430°C par exemple, la courbe de refroidissement se superpose à celle du chauffage et le seul point de Curie observé est celui de l'état désordonné haute température : 320°C.

Si la température maximum atteinte est plus élevée, par exemple 500 et 520°C, nous obtenons au refroidissement un point de Curie d'autant plus proche de celui de l'état ordonné stable à basse température, 435°C, que la température maximum est plus élevée, ici 520°C.

Enfin, si la température maximum dépasse 520°C, par exemple 650 et 820°C, nous obtenons un point de Curie intermédiaire entre celui des deux états.

b) *Etat initial : recuit de 24 h à 500°C et refroidissement lent.*

Tant que la température maximum ne dépasse pas 520°C, les courbes de chauffage et de refroidissement sont superposées, le point de Curie observé est 435°C, correspondant à α_0 .

Si la température maximum dépasse 520°C, nous obtenons au refroidissement un point de Curie intermédiaire entre 320 et 435°C.

c) *Remarques.*

Si nous effectuons nos essais thermomagnétiques avec un même cycle linéaire, 250°C/h, et si nous atteignons une température maximum supérieure à 600°C, nous traverserons au cours des refroidissements la zone de transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_0$ toujours à la même vitesse. Nous obtiendrons toujours le même degré d'ordre, pour une teneur en chrome donnée, c'est-à-dire que nous observerons un point de Curie toujours à la même température intermédiaire, 405°C, pour l'alliage considéré à 49,68 % Cr.

Un chauffage ultérieur effectué à la même vitesse ne modifiera pas le degré d'ordre obtenu avant la température du point de Curie observé 405°C, les cycles seront donc superposables et le point de Curie sera apparemment fixe.

Si le point de départ est un recuit à haute température, le point de Curie passera de 320°C au premier chauffage à 405°C. Si, au contraire, l'alliage a d'abord été recuit à basse température, le point de Curie passera de 435°C à 405°C au refroidissement.

Certains auteurs avaient constaté cette stabilité apparente du point de Curie final, d'autres avaient trouvé avec leurs conditions expérimentales un point de Curie au refroidissement plus bas qu'au chauffage comme dans un phénomène d'hystérésis. Pour les uns comme pour les autres le phénomène était passé inaperçu.

2° — Dilatométrie.

Pour ces essais nous avons aussi employé des cycles thermiques à loi linéaire de 250°C par heure.

a) *Etat initial : 1 h à 1100°C et trempe à l'eau.*

Pour une même composition, les divers cycles effectués à vitesse constante sur des échantillons trempés à partir d'une température élevée sont superposables entre eux (*fig. 17*).

Pour ces échantillons, tant que la température maximum du cycle est inférieure à 450°C, le refroidissement se superpose au chauffage. Si elle est sensiblement supérieure à 450°C il se produit une dilatation irréversible (*fig. 19*) et la courbe dilatométrique est alors voisine de celle d'un échantillon recuit à basse température.

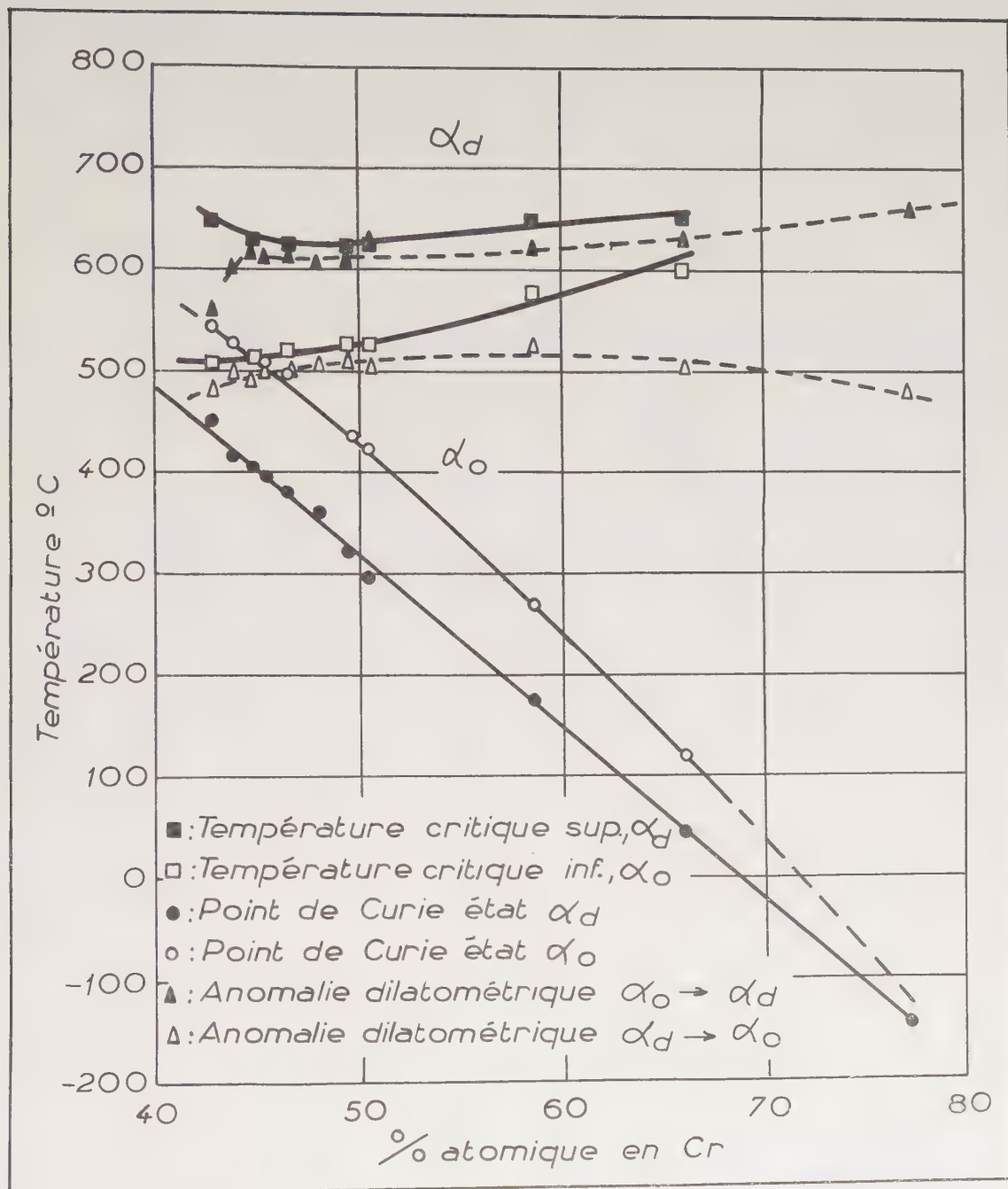


Fig. 20. — Anomalies dilatométriques des alliages fer-chrome (repérées par les températures du minimum et du maximum des courbes dérivées), courbes des points de Curie et des températures critiques.

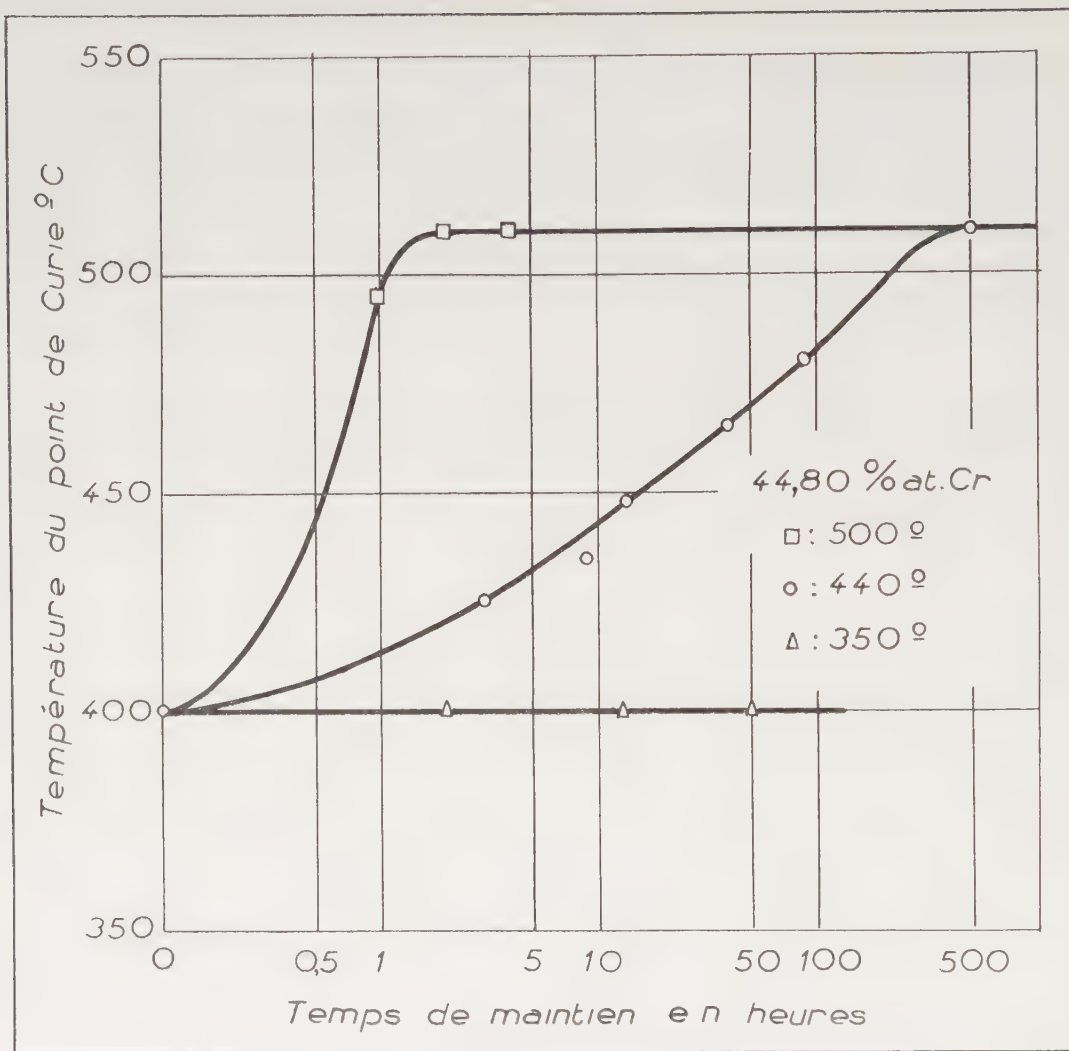


Fig. 21. — Transformations isothermes $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$, alliage à 44,80 % at. Cr (Thermomagnétométrie).

b) *Etat initial : recuit de 24 h à 500°C et refroidissement lent.*

Cette fois aussi, les divers cycles effectués à 250°C/h sont superposables. Ces alliages ne présentent qu'une anomalie dilatométrique, une contraction entre 550 et 600°C, réversible au refroidissement avec un léger décalage en température (fig. 18). Ce décalage est réduit pour des cycles à vitesse $< 250^\circ\text{C/h}$ et on peut obtenir des courbes de chauffage et de refroidissement confondues sur presque toute la gamme des températures.

Bien que dans ce dernier cas cette anomalie dilatométrique ait alors même aspect que celle observée lors d'un point de Curie ; après avoir soigneusement mesuré les températures des points de Curie nous nous sommes rendus compte que pour les alliages de 45 à 66 % en chrome il n'y avait pas coïncidence.

* *

C — Etude précise de la transformation par maintiens isothermes.

1° — Thermomagnétométrie.

Ainsi que l'indiquaient déjà les essais préliminaires, nous devons considérer pour chaque composition une *zone critique* intermédiaire entre le domaine basse température et le domaine haute température.

L'alliage initial est obtenu à l'état α_d haute température par recuit de 1 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau.

Nous donnerons les résultats pour un alliage à 44,80 % de chrome en atomes (tableau X).

a) *Maintien dans le domaine basse température.*

Nous effectuerons des maintiens isothermes d'échantillons qui seront soumis ensuite à une analyse thermomagnétique. Cette méthode nécessite autant d'échantillons que de points.

Pour connaître l'ordre de grandeur des maintiens, nous avons commencé par un essai particulier à une température intermédiaire entre les deux points de Curie, α_d et α_o , et effectué directement dans le thermomagnétomètre pour pouvoir suivre la vitesse de transformation au cours de l'essai lui-même (fig. 16).

L'échantillon a été maintenu à 470°C pendant 24 h et nous avons constaté au cours du maintien la réapparition du ferromagnétisme. Après quoi la température a été élevée pour déterminer le nouveau point de Curie, celui-ci a été trouvé de 480°C correspondant à une transformation très avancée quoique incomplète. De plus la vitesse de transformation a été grossièrement déterminée par le photométrage de la trace du spot sur la plaque photographique.

Un second échantillon maintenu 72 h à 470°C dans un four puis porté dans le thermomagnétomètre a indiqué un point de Curie de 515°C correspondant à une transformation achevée.

A 350°C, des maintiens de 2 h, 15 h et 50 h nous ont tous donné au cours du réchauffage consécutif au traitement un point de Curie de 400°C, qui est celui de l'état initial α_d . A cette température, la vitesse de transformation est imperceptible et il faudrait des maintiens extrêmement prolongés pour voir la réaction évoluer (fig. 21).

A 440°C, nous avons maintenu à cette température une série de six éprouvettes placées dans des tubes de silice scellés sous vide, respectivement pendant 3 h, 9 h, 20 h, 40 h, 90 h et 504 h à 440°C. Le maintien isotherme terminé, les éprouvettes sont refroidies à l'air et placées dans le thermomagnétomètre. La courbe de la température de Curie au chauffage en fonction du temps de maintien indique une transformation progressive régulière qui ne se stabilise que vers 500 h à 440°C !

A 500°C, nous avons effectué sur trois échantillons des maintiens de 1 h, 2 h et 4 h qui montrent qu'à cette température la transformation est très rapide et qu'elle est stabilisée après 2 h de séjour à 500°C.

Ces résultats indiquent que dans le domaine α_o basse température, la transformation de l'état désordonné maintenu par trempe est, en conditions isothermes, une fonction du temps. Plus la température est élevée, plus la transformation est rapide. En pratique, cette transformation n'est visible que dans un domaine d'une centaine de degrés en-dessous de la température critique. A température plus basse la réaction est trop paresseuse pour être visible.

Pour tous ces essais nous avons obtenu la même valeur limite supérieure pour le point de Curie, nous l'appellerons point de Curie de l'état ordonné.

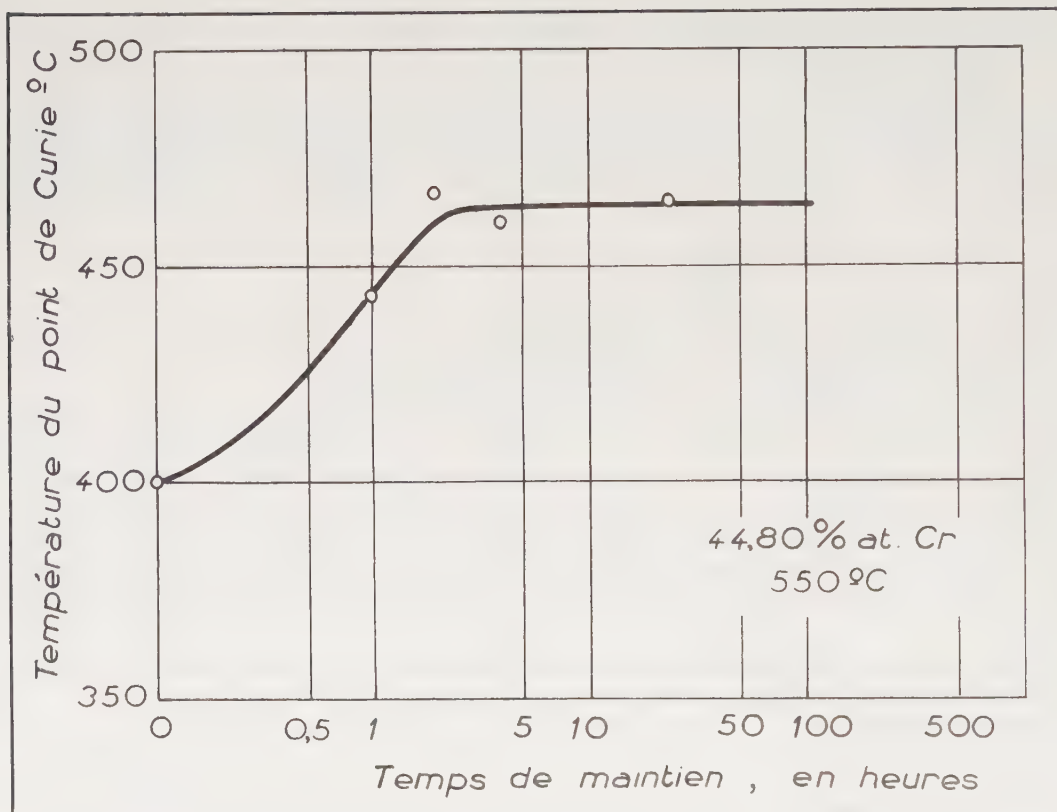


Fig. 22. — Transformation à 550°C d'un alliage à 44,80 % at. Cr (Thermomagnétométrie).

TABLEAU X

Transformations isothermes $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$

Alliages à 44,80 % at. Cr. Température de Curie initiale 400°C, après 1 h 1100°C trempe eau.

Température de maintien °C	Temps h	Température de Curie °C	Température de maintien °C	Temps h	Température de Curie °C
350	2	400	525	1	475
	15	400		34	505
	50	400			
440	3	425	550	1	443
	9	435		2	467
	20	448		4	460
	40	465		24	465
	504	510	650	1	400
470	24	480		25	400
	72	515	900	1/2	400
500	1	495		1	400
	2	510	1100	1	400
	4	510		30	400

b) Maintien dans la zone intermédiaire (fig. 22).

550°C — Quatre échantillons à 44,80 % Cr ont été maintenus 1 h, 2 h, 4 h et 24 h à 550°C, refroidis à l'eau puis portés dans le thermomagnétomètre (voir *tableau X* et *fig. 22*).

Nous constatons que la température de Curie s'élève d'abord avec le temps de maintien puis qu'elle se fixe à une valeur maximum. Des essais semblables effectués à 525 et 600°C nous montrent que dans cette zone 500-630°C environ pour 44,80 % Cr, la température limite supérieure atteinte est *fonction de la température de maintien*, contrairement au cas précédent :

Température de maintien

Point de Curie

525°C

505°C

550°C

465°C

600°C

415°C.

Ces essais confirment l'existence d'une *courbe de raccordement* pour les points de Curie, sans discontinuité entre les deux températures critiques (*fig. 25*). Nous avons vérifié que nous pouvions obtenir le point milieu de cette courbe non seulement à partir de l'état α_d trempé et recuit 24 h à 550°C mais aussi à partir de l'état α_o , recuit 4 h à 500°C puis porté 24 h à 550°C.

c) Maintien dans le domaine haute température.

Toujours sur l'alliage à 44,80 % Cr, nous avons effectué des maintiens de durées variables suivis d'un refroidissement à l'eau pour différentes températures :

650°C : 1 h et 25 h.

900°C : 1/2 h et 1 h.

1100°C : 1 h et 30 h.

Les échantillons ont alors été portés dans le thermomagnétomètre et les essais donnent les résultats suivants:

1° — *quelle que soit la température de maintien avant trempe, pour un alliage donné, la température du point de Curie au chauffage est toujours la même et caractérise l'état trempé stable à haute température, α_d désordonné ;*

2° — *la durée de maintien isotherme n'influe pas sur la température du point de Curie au réchauffage, α_d .*

Remarque : Les résultats de cette étude effectuée par maintiens isothermes suivis de cycles thermomagnétiques ne sont valables que pour des cycles courts à température suffisamment basse pour que le phénomène ne soit pas altéré au cours du réchauffage dans le thermomagnétomètre.

2° — *Dilatométrie isotherme.*

a) *Méthode.*

L'appareil utilisé est un microdilatomètre isotherme Chevenard à deux miroirs. Le premier donne les variations accidentelles de température, le second donne la dilatation avec une très forte amplification, $K_2 = 1200$. L'enregistrement photographique est effectué directement sur un papier placé sur un cylindre tournant à vitesse constante. L'éprouvette est un barreau cylindrique de 50 mm de long.

Avec cet appareil très sensible, nous avons effectué des maintiens isothermes sur des alliages voisins de la composition équiatomique 44 à 50 % at. Cr parallèlement aux essais thermomagnétiques.

L'état α_d haute température était obtenu par recuit de 1 h à 1100°C et trempe à l'eau.

b) *Résultats.*

Pour des maintiens effectués à des températures inférieures à 600°C environ nous avons observé l'existence d'une transformation par *dilatation* à partir de l'état α_d trempé. Pour des températures inférieures à 500°C cette transformation est d'autant plus lente que la température est plus basse et la valeur limite de la dilatation croît faiblement quand la température décroît.

Pour des paliers effectués à des températures comprises entre 500 et 600°C nous avons observé cette fois que l'amplitude limite de la dilatation décroît rapidement quand la température s'élève pour s'annuler peu au-dessus de 600°C.

A partir de 600°C, la dilatation due à la transformation du type ordre-désordre est très faible et peut être masquée par la contraction due à la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ qui apparaît à ces températures.

L'ensemble de ces résultats figure au *tableau XI* et sur les diagrammes des *figures 23* et *24*.

Au point de vue cinétique, nous avons calculé la vitesse d'avancement de la transformation pour un taux de 0,5, taux défini comme étant le rapport de l'expansion observée à l'expansion totale ; la vitesse croît avec la température à laquelle la transformation a lieu (*tableau XI*).

TABLEAU XI
Dilatométrie isotherme $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$
Alliage à 46,52 % at. Cr

Température du maintien °C	Δl maximum lu mm	$\frac{\Delta l}{l}$	Temps de demi transformation h	Vitesse de transformation (*)
450	15	1/4000	70	0,003
500	14,5	1/4500	15	0,03
550	5	1/12000	30	0,26
600	1	1/60000	—	—
875	6,5	1/10000	1	0,33

(*) Vitesse calculée pour le taux de demi-transformation.

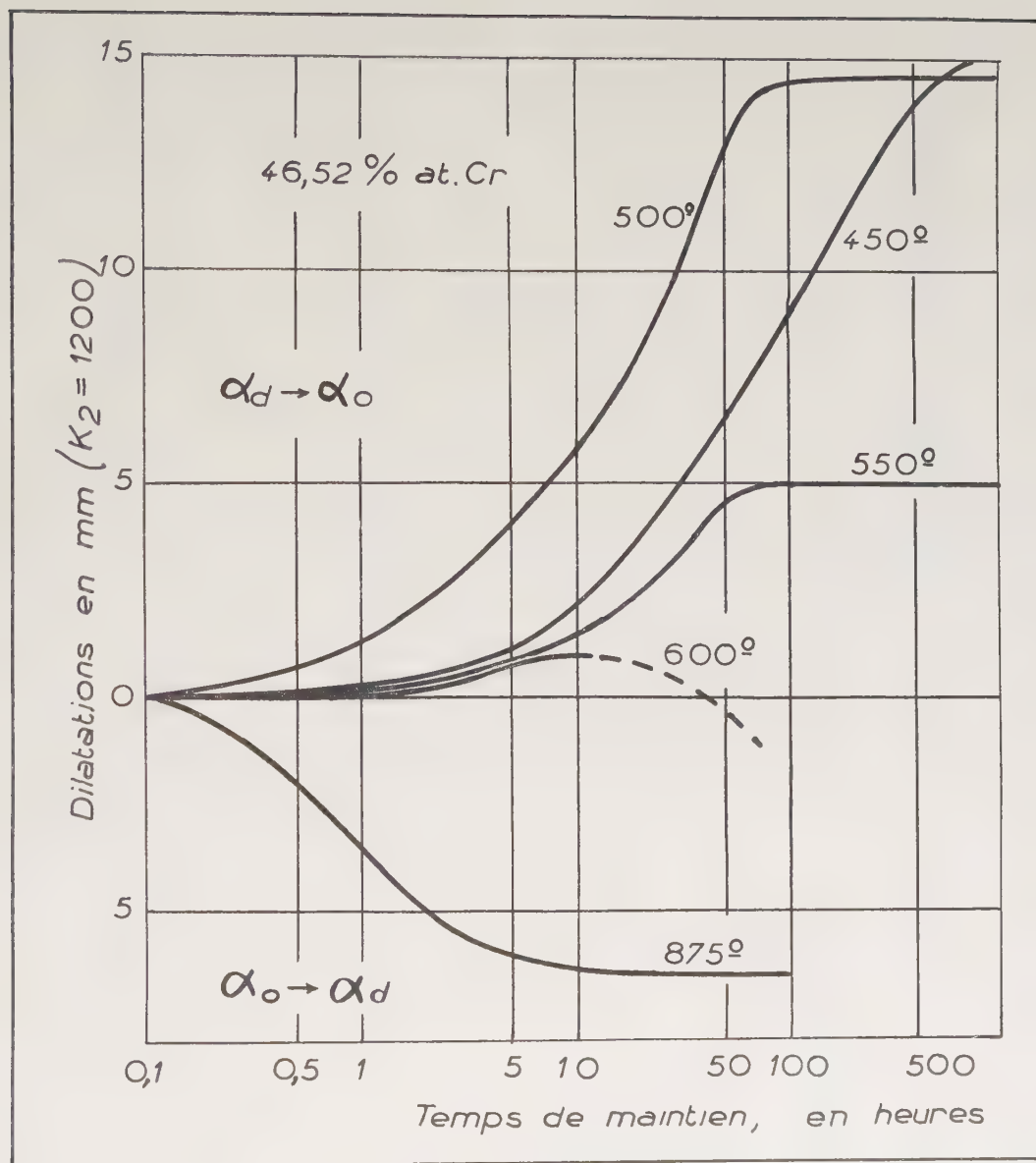


Fig. 23. — Dilatométries isothermes $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$, alliage à 46,52 % at. Cr

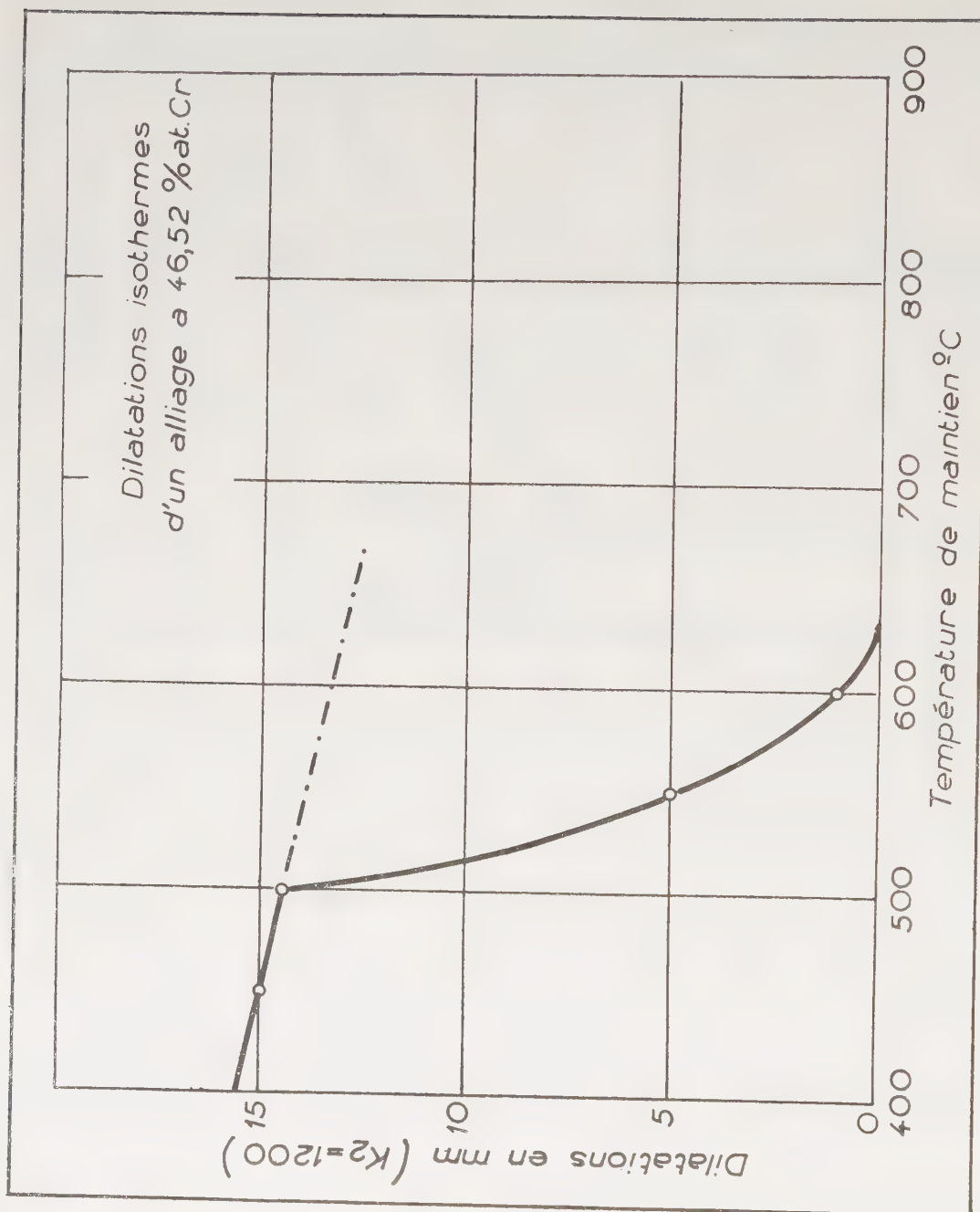


Fig. 24. — Dilatation de la transformation $\alpha_4 \rightarrow \alpha_0$ en fonction de la température.

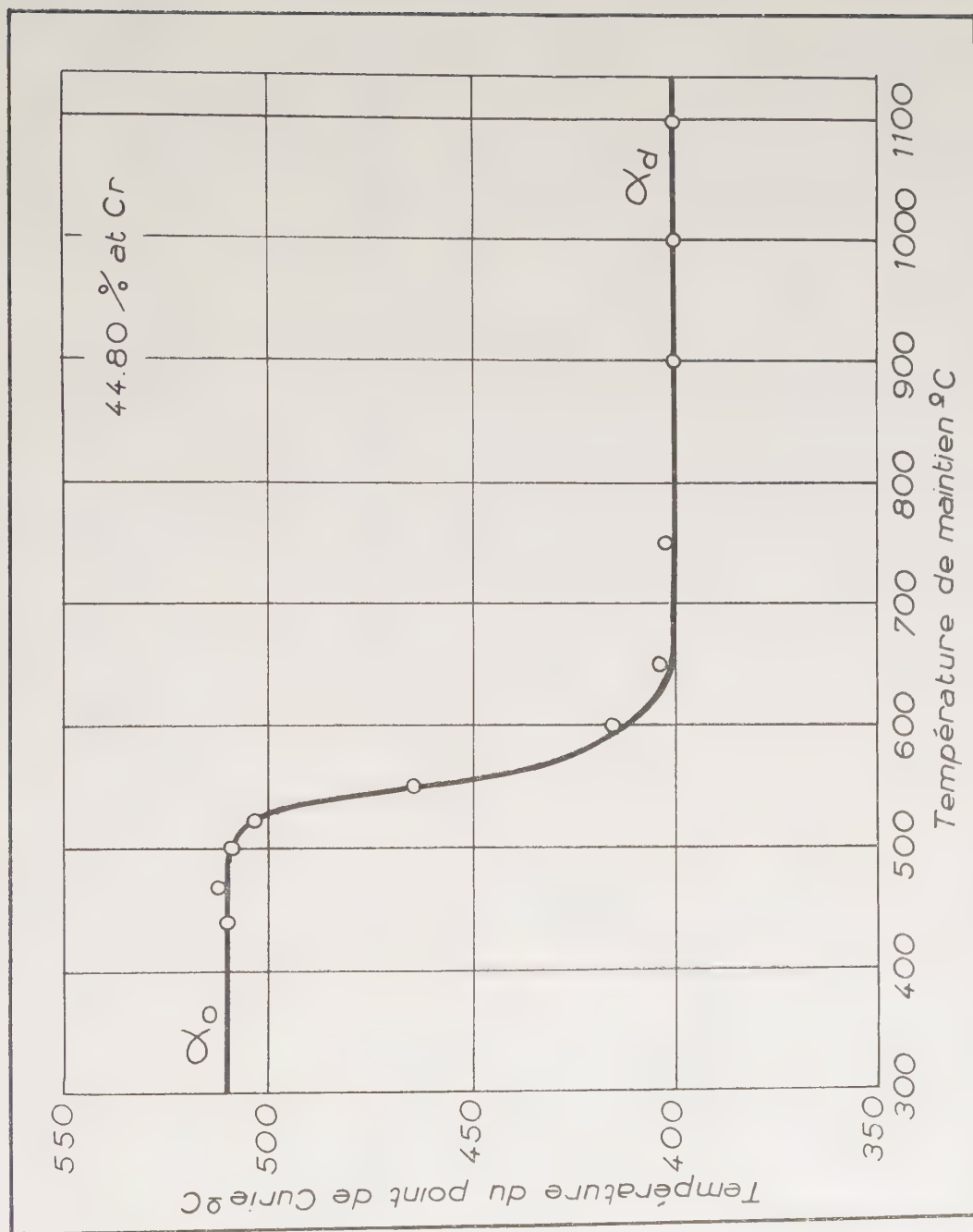


Fig. 25. --- Influence de la température de maintien avant trempe sur le point de Curie (44,80 % at. Cr).

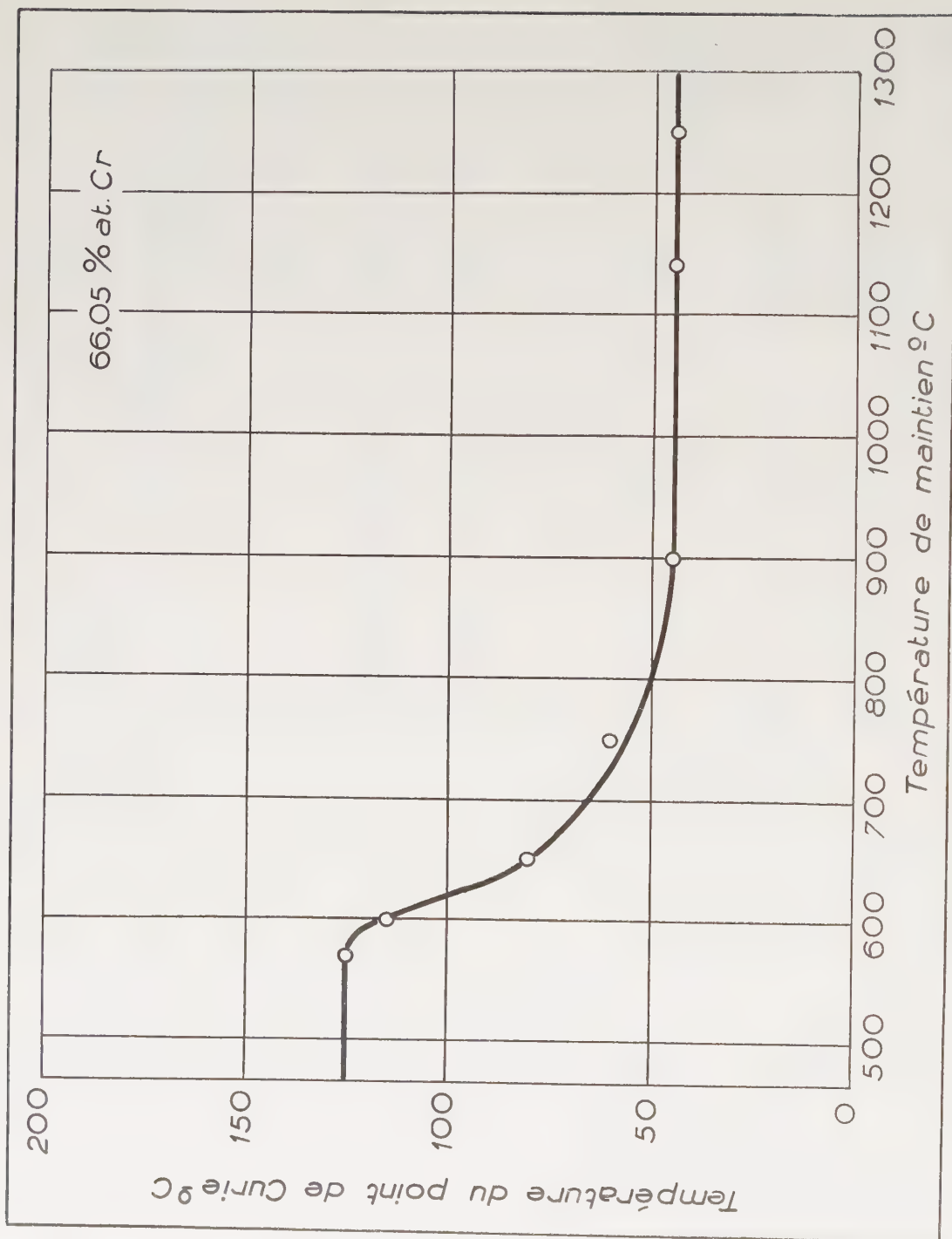


Fig. 26. — Influence de la température de maintien avant trempe sur le point de Curie.
Alliage à 66,05 % at. Cr.

Inversement, si nous plaçons dans le dilatomètre un échantillon qui a été recuit à basse température, 500°C, pour lui faire subir un maintien isotherme à haute température, 875°C, au-dessus du domaine sigma, nous observons la transformation inverse $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$ par *contraction*. Cette transformation demande moins de 1 h comme durée de demi-transformation, la contraction relative mesurée après 12 h de maintien a été de 1/10.000.

a) Discussion.

L'existence de la transformation avec dilatation correspond en composition et en température à la transformation magnétique, c'est-à-dire au déplacement du point de Curie, que nous venons d'étudier et en particulier confirme l'existence d'une *zone intermédiaire* entre 510 et 600°C environ (fig. 24).

Nous avons remarqué cependant un écart important entre les vitesses de transformation mesurées dans les deux cas : thermomagnétomètre (temps de maintien pour obtenir un point de Curie stabilisé à sa valeur supérieure) et dilatomètre isotherme (temps de maintien pour la dilatation terminée) surtout pour les températures les plus élevées où la transformation magnétique est rapide alors que la dilatation est encore relativement lente. Ces différences ne s'expliquent pas par des écarts accidentels d'écrouissage à froid ou de composition.

3° — Energie d'activation de la transformation.

Comme nous voyons que le degré d'ordre atteint dépend de la migration des atomes, donc des facteurs temps et température, nous pouvons envisager une loi d'approche de l'équilibre du type général pour les transformations avec diffusion en $e^{-Q/RT}$. Q est alors l'énergie d'activation nécessaire à la migration des atomes qui est plus probablement ici un mécanisme par migration de lacune.

Nous avons cherché à calculer Q à partir des essais dilatométriques isothermes effectués sur un alliage à 46,52 % at. Cr lors de la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$. Nous avons pour cela comparé les temps (t_1 , t_2) de demi-transformation dilatométrique aux températures T_1 de 723°K (450°C) et T_2 de 773°K (500°C) qui sont respectivement de 70 h et de 15 h.

$$\text{De l'expression } \frac{t_1}{t_2} = \exp. \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

nous avons déduit la valeur de l'énergie d'activation

$$Q = 39.500 \text{ cal/mole}$$

pour un alliage à 46,52 % at. Cr.

**

D — Diagramme des températures critiques et des points de Curie des alliages fer-chrome.

1° — Température de Curie en fonction de la température de maintien.

L'étude précédente nous permet de tracer, pour chaque teneur en chrome étudiée, la courbe de la température du point de Curie en fonction de la température de maintien. Nous ne prendrons que les valeurs finales, une fois l'équilibre structural atteint.

Les résultats pour deux alliages à 44,80 % at. et 66,05 % at. de chrome figurent au *tableau XII* et sur les courbes des *figures 25* et *26*.

Le tracé de ces courbes nous permet de définir les *températures critiques inférieures* (limite du domaine α_o basse température) et *supérieures* (limite du domaine α_d haute température), et par suite, la zone critique intermédiaire (49).

Remarquons que si la température critique inférieure est définie avec une bonne précision d'après l'allure des courbes, il n'en va pas de même pour la température critique supérieure qui est une limite apparente, celle-ci est fonction des conditions expérimentales et du temps de maintien. C'est en fait la température au-dessous de laquelle le phénomène devient observable.

2° — Etude en fonction de la teneur en chrome.

Pour chacun de nos alliages, nous avons déterminé la température du point de Curie de l'état α_d , puis de l'état α_o , et les limites de la zone critique.

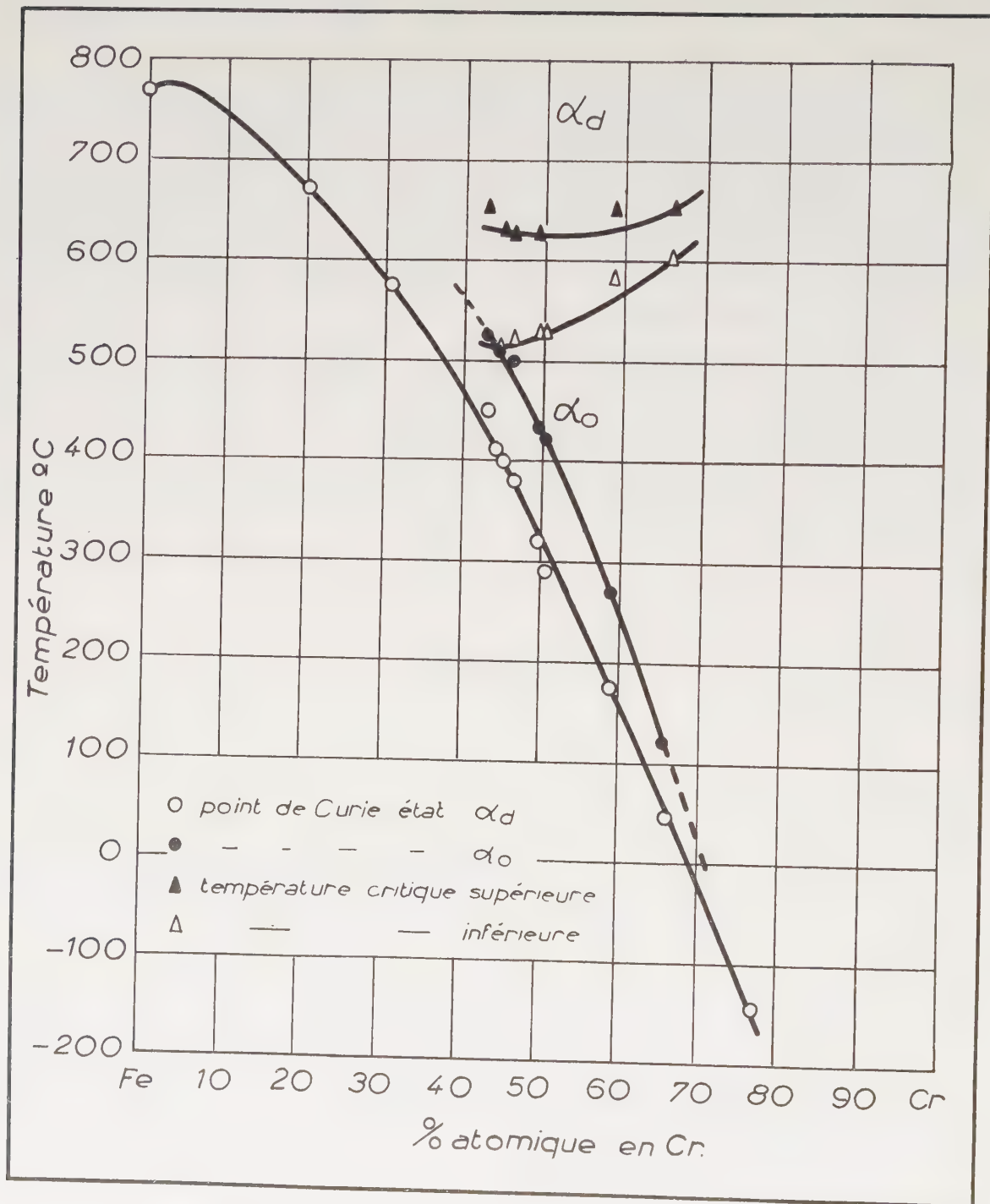


Fig. 27. — Diagramme des températures critiques et des points de Curie des alliages fer-chrome.

Comme nous avons opéré par point, c'est-à-dire en prenant un échantillon par température et non pas de façon continue, nos températures critiques sont encadrées par deux valeurs distantes de 25°C en général. Cette précision est d'ailleurs suffisante dès que l'on s'écarte de la composition FeCr, la définition de l'ordre parfait perdant son sens et d'autre part l'expérience montre que l'état désordonné est obtenu de façon de plus en plus progressive (fig. 26).

TABLEAU XII

Influence de la température de maintien avant trempe sur le point de Curie

Alliage à 44,80 % at. Cr		Alliage à 66,05 % at. Cr	
Température de maintien °C	Température de Curie °C	Température de maintien °C	Température de Curie °C
1100	400		
1000	400	1250	45
900	400	1140	45
750	402	900	45
650	403	750	60
600	415	650	80
550	464	600	115
525	505	570	125
500	509	560	115
470	515		
440	510		
Voir figure 25		Voir figure 26	

Nos résultats indiquent que tous les alliages entre 42,88 % et 66,05 % at. de chrome possèdent cette transformation et si l'on tient compte des résultats dilatométriques mentionnés au tableau IX on peut dire que l'alliage à 77,13 % Cr est aussi soumis au phénomène mais de façon très atténuée.

3° — Diagramme complet.

L'ensemble des résultats, points de Curie et températures critiques, pour les différentes teneurs en chrome étudiées sont réunies au tableau XIII et sur les figures 20 et 27.

Nos essais nous montrent que pour l'alliage à 44,80 % at. en chrome, le point de Curie de l'état ordonné est de 510°C et que la température critique inférieure est située peu au-dessus, vers 515°C. Nous sommes à peu près à la composition limite où il est encore possible de déterminer le point de Curie de l'état α_0 .

Pour des teneurs en chrome inférieures à 44,80 %, le point de Curie de l'état α_0 est au-dessus de la température critique inférieure. C'est-à-dire que l'ordre se détruira au moins partiellement avant d'arriver à la température de Curie, celle-ci ne peut pas être déterminée avec précision. Comme il faut chauffer à une température d'autant plus élevée que la teneur en chrome baisse, l'erreur commise ira croissante quand la teneur en chrome baissera et quand la vitesse d'échauffement sera plus faible.

Pour des teneurs en chrome comprises entre 44,80 % et 42,88 % at., grâce à un chauffage rapide nous avons pu déterminer quelques points de Curie qui se situent assez bien sur le prolongement de la courbe des points de Curie α_0 .

Sinon pour les alliages à teneurs en chrome inférieures à 44,80 % on obtient un point de Curie intermédiaire entre ceux de α_0 et de α_d . C'est pourquoi F. Adcock (3) a tracé une courbe de raccordement entre les courbes des points de Curie α_d et α_0 , de 30 à 42 % en atomes de chrome. Comme ce n'est pas une couche d'équilibre, elle ne doit pas figurer sur le diagramme et nous n'avons indiqué en pointillé sur la figure 27 que le prolongement de la courbe des points de Curie α_0 au-delà de la température critique inférieure.

..

TABEAU XIII
Etude thermomagnétique des alliages fer-chrome

Composition % at. Cr	Point de Curie		Température critique	
	Etat α_d °C	Etat α_o °C	inférieure °C	supérieure °C
0 (Fe)	770			
20,22	670			
29,77	580			
32,80	545			
42,88	450	525	510	650
43,86	415	515		
44,50	410			
44,80	400	510	515	630
45,30	395	505		
46,52	380	500	520	625
49,68	320	435	525	625
50,58	295	422	525	625
58,76	175	270	< 580	650
66,05	45	120	600	650
77,13	— 145			

E — Conséquences dans le cas de cycles thermiques variés.

1° — Lois naturelles exponentielles.

Nous avons étudié en particulier l'influence de la vitesse de refroidissement après des maintiens dans le domaine haute température.

Dans le seul cas d'une trempe à l'eau nous avons obtenu l'état haute température repéré par un point de Curie bien défini, quelle que soit la température initiale de chauffage.

Dans le cas de refroidissements à l'air ou au four, le temps de passage dans la zone de transformation rapide $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ est suffisant pour qu'il y ait un début de transformation et nous avons obtenu des points de Curie d'autant plus élevés que la vitesse de refroidissement est plus faible.

2° — Lois étagées.

A partir d'une température suffisamment élevée pour avoir l'état α_d , nous pouvons, au lieu d'effectuer une trempe et un réchauffage avec palier isotherme, tremper directement à cette température intermédiaire et maintenir le temps voulu.

C'est ainsi qu'un alliage à 44,80 % en atomes de chrome porté 10 mn à 1200°C est trempé dans un bain de sel à 525°C et maintenu 1 h à cette température avant d'être trempé à l'eau. Placé ensuite dans un thermomagnétomètre, son point de Curie est 467°C ($\alpha_d = 400^\circ\text{C}$; $\alpha_o = 510^\circ\text{C}$), indiquant une transformation déjà bien avancée.

C'est également par trempe étagée que nous avons pu montrer (comme indiqué précédemment p. 43, paragraphe c) que les tensions de trempe ne pouvaient pas intervenir dans les phénomènes magnétiques étudiés : un échantillon à 44,80 % at. Cr a été préalablement traité 1 h à 650°C pour avoir l'état α_d puis trempé dans un bain de sel à 400°C et maintenu 1 h avant d'être refroidi très lentement, il a été trouvé non transformé, température de Curie = 400°C.

Enfin, nous avons chauffé un échantillon à 500°C plusieurs heures pour avoir une transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ totale puis nous l'avons porté 1 h à 1250°C avant de le tremper à l'eau. Après ce traitement, l'alliage présente de nouveau les propriétés de l'état α_d haute température, température de Curie = 400°C, confirmant la réversibilité de la transformation, $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$ par maintien au-dessus de la zone critique.

**

F — Influence de l'écrouissage à froid sur la transformation.

Dans un alliage à 46,52 % en atomes de chrome, forgé en barreau carré et recuit comme il a été dit dans la première partie, nous avons prélevé dans une section droite une tranche de 6 mm d'épaisseur que nous avons laminée à froid avec une très forte réduction d'épaisseur, 93 %, sans recuit intermédiaire.

Pour pouvoir étudier l'alliage amené à l'état de bande de 4/10 de mm nous avons découpé des lamelles que nous avons superposées pour former un bâtonnet de thermomagnétomètre. Ce paquet est ensuite placé dans une ampoule de silice, soudée après avoir été vidée de l'air qu'elle contenait pour éviter une trop grande oxydation superficielle au cours du chauffage.

L'échantillon ainsi protégé et porté dans le thermomagnétomètre donne au chauffage un point de Curie à 380°C comme l'alliage trempé à haute température.

Nous avons étudié la vitesse de la transformation à différentes températures pour la comparer à celle de l'alliage trempé non écroui à froid.

1° — 430°C. Nous avons suivi dans le thermomagnétomètre le retour du magnétisme, cette température étant au-delà du point de Curie α_d , 380°C, et en-deçà du point de Curie α_o , 500°C. La transformation démarre lentement dans la première heure, progresse puis se ralentit graduellement à partir de 7 h pour être terminée après 16 h. Le maintien prolongé jusqu'à 28 h n'a rien apporté de plus. L'enregistrement de cet essai est reporté sur la figure 28.

Pour l'alliage trempé, non écroui étudié précédemment, la transformation totale avait demandé plus de 500 h à 440°C (voir fig. 21). Nous voyons ainsi que l'écrouissage à froid de 93 % a multiplié la vitesse par plus de trente à cette température.

2° — 500°C. Dans ce cas, la transformation est totale en 2 h.

3° — 550°C. A cette température, la transformation est terminée en moins de 1 h mais le point de Curie obtenu se trouve à une température intermédiaire entre celles de α_d et de α_o : 485°C. Le résultat final est le même pour l'alliage trempé mais il n'est obtenu qu'au bout de 3 h.

En conclusion, *un écrouissage à froid augmente de façon considérable la vitesse de formation de l'état ordonné* au cours d'un recuit consécutif à température relativement basse. Cette action est encore très sensible aux températures plus élevées (49).

Au cours de ces essais, nous avons constaté au début du chauffage de l'échantillon écroui l'existence d'un trainage magnétique important, l'intensité d'aimantation augmentant de façon très sensible avec la température. D'autre part, l'intensité après la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ est beaucoup plus forte qu'avant celle-ci (fig. 28).

*,

G — Résultats des autres méthodes.

1° — Diffraction de rayons X.

a) *Insuffisance des rayons X pour déceler la surstructure.*

Les solutions solides α_d des alliages fer-chrome sont cristallisées dans le système cubique centré. Nous avons cherché à obtenir des raies de surstructure après maintien dans le domaine α_o stable à basse température.

Le calcul montre que, à cause de la trop faible différence entre les facteurs de structure atomique du fer (nombres atomiques $Z_{Fe} = 26$) et du chrome ($Z_{Cr} = 24$), leur intensité ne serait que les 2/1000 de celles des raies du réseau cubique centré. De fait, nous n'avons pas pu les voir même en employant la radiation du fer, $\lambda_K \alpha = 1,9373 \text{ \AA}$, dont la discontinuité du coefficient massique d'absorption est située entre le chrome $\left(\frac{\mu}{\rho} = 490\right)$ et le fer $\left(\frac{\mu}{\rho} = 72,8\right)$.

Il semble que seule la diffraction de neutrons permettra de résoudre ce problème et montrera les raies supplémentaires que l'on doit s'attendre à trouver.

b) *Variation de maille.*

Les diagrammes de diffraction de rayons X nous ont cependant montré d'une part que le réseau restait

cubique centré après transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ et d'autre part qu'il y aurait une légère variation du paramètre entre les deux états.

Nous avons effectué des mesures de précision sur clichés *Debye-Scherrer*, en retour, avec une chambre plane et la radiation du chrome $\lambda K \alpha = 2,2909 \text{ \AA}$.

Nous avons mesuré le diamètre de l'anneau (211) $K \alpha_1$, du réseau cubique α_d , maintenu une heure à 1100°C et trempé à l'eau, et après recuit de quelques heures à 500°C refroidi lentement au four. Ce recuit semble trop faible pour provoquer une relaxation des contraintes banales de trempe et nous pensons avoir opéré dans les deux cas avec le même état de contraintes superficielles. Nous avons utilisé un étalon d'or en prenant comme repère les anneaux (222) et (311), $K \alpha_1$, de la poudre d'or déposée sur nos échantillons.

Dans ce cas, la précision de la méthode atteint $1/10000$ et nous avons trouvé entre les deux états une variation relative de maille de $+ 3/4000$, mesuré à la température ambiante, correspondant à une dilatation lors de la formation de l'état ordonné.

Ces résultats concordent avec les mesures dilatométriques, $+ 1/4000$ mesuré à 450°C pour le même alliage à 46,52 % en atome de chrome (*tableau XI* et *fig. 24*).

2° — Dureté.

Pour une teneur de 46,52 % at. de chrome, préalablement à l'état α_d par un recuit d'une heure à 1100°C et trempe à l'eau, nous avons étudié la variation de dureté due à la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ par maintiens isothermes à 500°C .

Les mesures ont été faites en ramenant l'échantillon à la température ambiante après chaque maintien. Les duretés successives d'un même échantillon sont consignées au *tableau XIV* et sur la *figure 29*. Ces résultats montrent l'effet considérable de la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ sur la dureté qui se trouve doublée. On voit aussi que la cinétique du durcissement est tout à fait comparable à celle de l'accroissement de longueur étudiée par dilatométrie isotherme.

TABLEAU XIV

Variations de la dureté avec $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$ (alliage à 46,52 % at. Cr)

$\alpha_d \rightarrow \alpha_o$	Temps de maintien à 500°C	Etat initial 1 h $1100^\circ\text{C}/\text{TE}$	2 h	25 h	100 h	265 h
	Dureté Vickers	239	246	362	424	460
$\alpha_o \rightarrow \alpha_d$	Temps de maintien à 600°C	Etat initial 265 h/ 500°C	1 h	6 h		
	Dureté Vickers	460	227	232		

Nous avons complété cette étude par celle de la transformation inverse. Le même échantillon à l'état α_o après 265 h à 500°C a été porté à 600°C pour provoquer $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$. Nous avons suivi l'évolution en sens sinverse de la dureté qui retrouve la valeur initiale en moins d'une heure. Par suite de la température plus élevée de maintien nous notons cependant un adoucissement supplémentaire. Au bout de quelques heures à 600°C la dureté croît par suite de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ que nous étudierons dans la troisième partie de ce travail.

Il est remarquable que l'organisation de la nouvelle structure entraîne un accroissement important de dureté bien que la densité soit plus faible.

3° — Pouvoir thermoélectrique.

Nous avons étudié la variation du pouvoir thermoélectrique d'un alliage à 44,80 % at. de chrome au cours de la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$.

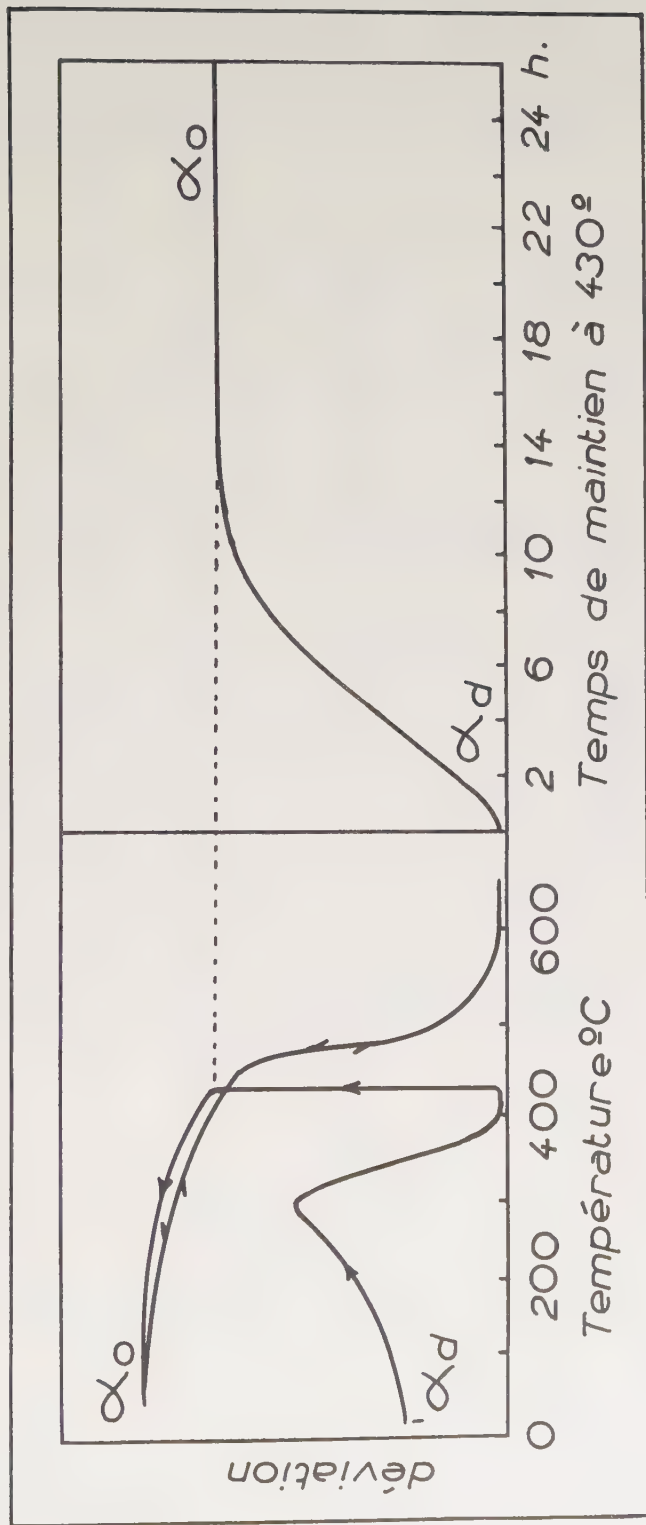


Fig. 28. — Cycle thermomagnétique avec palier isotherme d'un alliage à 46,52 % at. Cr, écroui à froid.

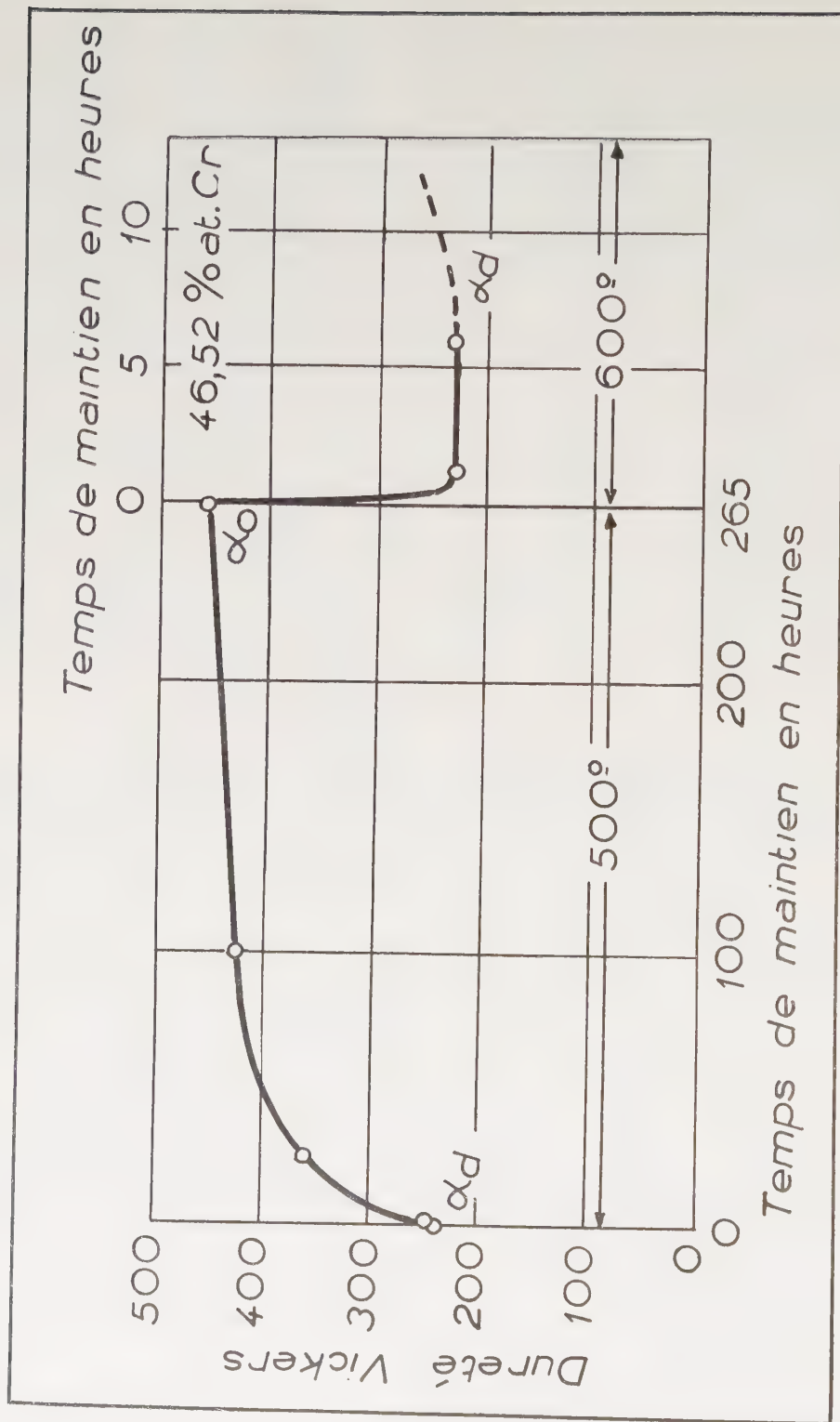


Fig. 29. — Variation de la dureté avec la transformation $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_0$ (46,52 % at. Cr).

Ces mesures ont été faites avec une très grande précision à l'*IRSID* par J. Philbert avec le dispositif mis au point par F. Aubertin et C. Crussard (61). Les métaux de référence sont le fer, le cuivre et l'aluminium. L'alliage a été préalablement poli électrolytiquement avant chaque mesure.

L'état initial α_a était obtenu par un maintien de 1 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau. Les échantillons étaient ensuite recuits le temps indiqué dans le *tableau XV* à différentes températures et refroidis rapidement à l'eau avant d'être placé dans l'appareil. Les résultats numériques des mesures sont groupés dans le *tableau XV* et les points représentatifs sont reportés sur la *figure 30*.

TABLEAU XV

Variation du pouvoir thermoélectrique avec la température de maintien
(alliage à 44,80 % at. Cr)

Maintiens		μ V/°C		
Température °C	Temps	Fe	Cu	Al
900	30 min.	— 4,43	+ 6,86	+ 9,65
750	45 min.	— 4,45	+ 6,72	+ 9,55
600	13 h	— 4,60	+ 6,69	+ 9,50
575	24 h	— 4,71	+ 6,63	+ 9,46
550	72 h	— 4,85	+ 6,45	+ 9,30
540	38 h	— 5,25	+ 6,10	+ 8,93
535	44 h	— 5,79	+ 5,51	+ 8,28
525	24 h	— 5,93	+ 5,37	+ 8,19
500	66 h	— 6,13	+ 5,20	+ 8,00
480	232 h	— 6,0	+ 5,10	+ 7,95

Il convient de remarquer d'une part la *sensibilité* du pouvoir thermoélectrique à la formation de l'ordre — différence voisine de 1,6 μ V/°C entre les deux états α_0 et α_a — et d'autre part la *variation très rapide* de cette propriété dans un intervalle restreint de température, 25 à 550°C pour 44,80 % at. Cr, qui fait alors apparaître une véritable *température critique* dans l'intervalle précédemment déterminé.

Nous avons aussi pu observer par cette méthode que le refroidissement lent à partir de l'état désordonné provoque une formation partielle de l'ordre et que l'établissement de l'ordre à une température donnée est une fonction du temps. Ainsi pour le même alliage la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction du temps de maintien à 500°C est donnée par les chiffres du *tableau XVI*.

TABLEAU XVI

Variation du pouvoir thermoélectrique avec le temps de maintien
(alliage à 44,80 % at. Cr)

Temps de maintien à 500°C	μ V/°C		
	Fe	Cu	Al
Etat initial	(— 4,6)	(+ 6,6)	(+ 9,4)
2 h	— 5,43	+ 5,91	+ 8,68
18 h	— 5,67	+ 5,57	+ 8,40
66 h	— 6,13	+ 5,20	+ 8,00

Les mêmes mesures ont été effectuées aux diverses températures et nous n'avons fait figurer au *tableau XV* que les temps correspondant à l'achèvement de l'équilibre structural.

4° — Moments magnétiques à saturation.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire du magnétisme du *C.N.R.S.* grâce à l'amabilité de C. Guillaud.

L'alliage étudié à 44,80 % at. de chrome est obtenu à l'état α_d initial par un maintien de 1 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau. L'état α_o est obtenu par recuit de 2 h à 500°C.

Etat α_d $\sigma = 104$ CGS

Etat α_o $\sigma = 102$ CGS

Fer pur $\sigma = 217$ CGS.

Ces résultats montrent que les moments magnétiques à saturation sont très voisins dans les deux états α_d et α_o . Une indication semblable a été obtenue au thermomagnétomètre lorsque nous avons remarqué que les déviations de la balance étaient à peu près les mêmes dans les deux états (en l'absence d'écrouissage).

5° — Analyse thermique.

Nous avons placé dans un four soumis à une loi linéaire de chauffage un échantillon massif d'alliage à 44,80 % at. de chrome. Nous avons suivi la variation de température de l'échantillon par un couple thermoélectrique placé au centre du bloc.

La température enregistrée par un potentiomètre a reproduit le cycle de chauffage mais en présentant deux anomalies l'une entre 500 et 600°C correspondant à $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$, l'autre du même ordre entre 700 et 750°C correspondant à la formation partielle de sigma suivie d'une anomalie inverse entre 800 et 850°C, décomposition de sigma formée.

Nous avons l'intention de reprendre cette méthode en employant un montage différentiel pour en accroître la sensibilité. Mais seule une étude complète de la chaleur spécifique en fonction de la température de maintien donnera des grandeurs intéressantes. Cette dernière méthode a été employée par H. Masumoto, H. Saito et M. Sugihara (50) qui, pour des alliages Fe-Cr voisins de 50 %, ont obtenu une anomalie de chaleur spécifique. Celle-ci ne peut s'interpréter à notre avis que par une transformation ordre-désordre ; celle précisément que nous étudions.

* *

H — FeCr et Fe₃Cr.

Divers auteurs, en particulier Y. Imai et K. Kumada (51), H. Masumoto, H. Saito et M. Sugihara (52) ont récemment mis en évidence l'existence d'une surstructure pour la composition Fe₃Cr. Les auteurs cités ont étudié la chaleur spécifique, la dureté, le coefficient de dilatation et l'intensité magnétique des alliages fer-chrome et observé une variation maximum des propriétés entre 28,58 et 36,45 % Cr après 200 h à 475°C ou 500 h à 500°C. Au-dessus de 500°C et jusqu'à 600°C se trouve une zone intermédiaire, après 600°C ce sont les solutions solides α désordonnées.

Comme l'étude du point de Curie ne peut plus nous renseigner dans ce domaine, nous avons effectué quelques essais dilatométriques isothermes sur un alliage à 30 % at. de chrome.

Au cours de 200 h à 475°C, nous avons constaté une légère dilatation de 1/5000 de l'éprouvette (temps de demi-transformation : 20 h) pouvant correspondre à la formation de l'ordre. Un essai effectué ensuite à 600°C a indiqué une contraction inverse pour la destruction de l'ordre.

La dureté initiale qui était de 187 Vickers est passée à 340 Vickers après 200 h à 475°C et elle est revenue à 190 Vickers après 1 h à 600°C.

Ces résultats très semblables à ceux que nous observons pour 50 % Cr ne nous permettent pas de conclure si nous sommes en présence de FeCr sensible jusqu'à 30 % Cr ou de Fe₃Cr. Cependant, l'importance des variations que nous avons mesurées comme celles indiquées par la chaleur spécifique mesurée par H. Masumoto et ses collègues, semblent montrer l'existence de deux transformations de même importance, l'une pour Fe₃Cr l'autre pour FeCr. Les résultats des auteurs cités plus haut confirment l'existence de Fe₃Cr et les nôtres confirment FeCr.

* *

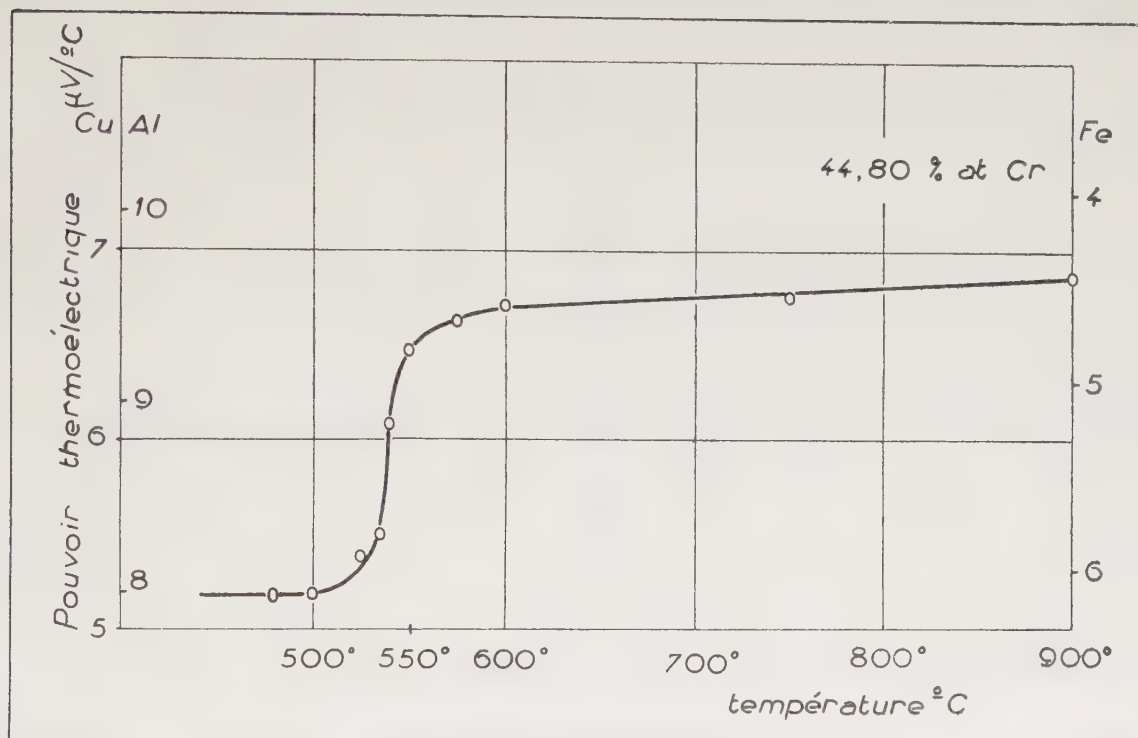


Fig. 30. — Variation du pouvoir thermoélectrique avec la transformation $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$ (alliage à 44,80 % at. Cr).

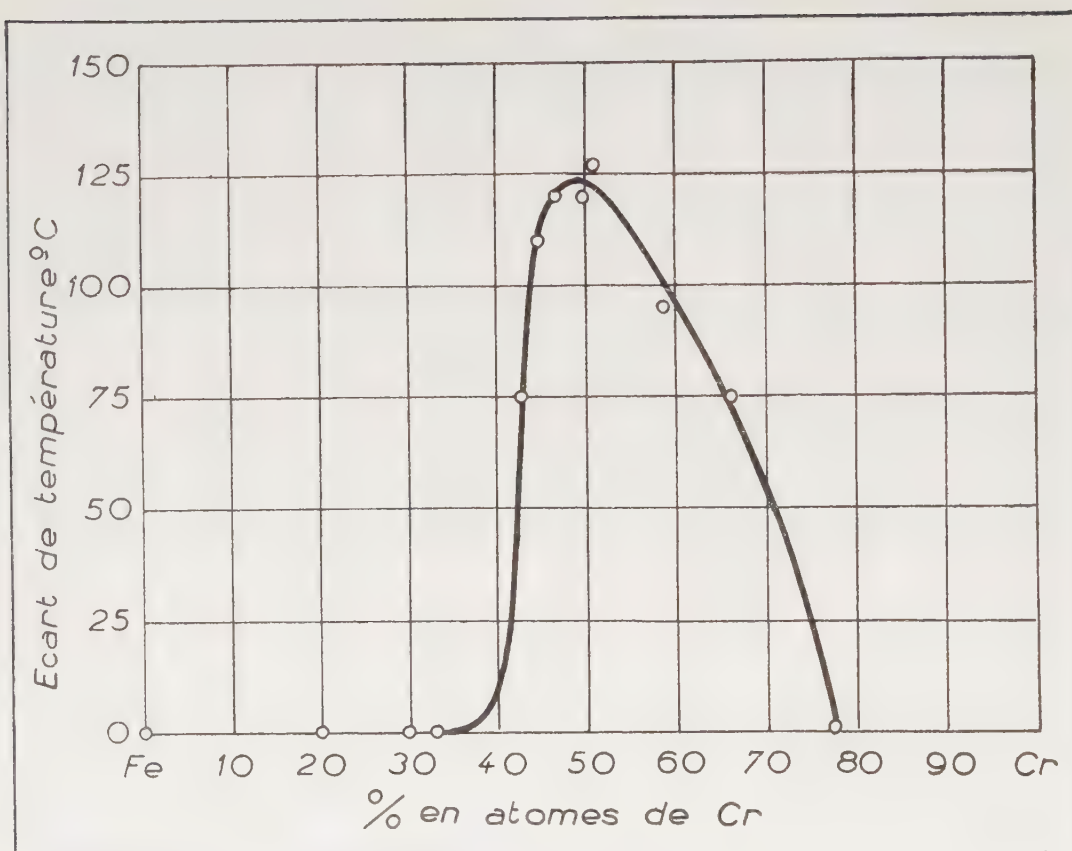


Fig. 31. — Ecart de température entre les points de Curie des alliages fer-chrome à l'état α_d et α_o .

I. — Conclusions.

1° — Généralités sur les méthodes d'étude d'une transformation ordre-désordre.

L'étude d'une transformation du second ordre est rendue difficile par la faible amplitude de l'anomalie correspondante des diverses propriétés physiques. Il en résulte que pour l'étude d'une transformation ordre-désordre le critère fondamental est l'apparition de raies de surstructure par diffraction de rayons X. Nous avons montré que dans le cas des alliages FeCr, comme d'ailleurs dans le cas des alliages Fe-Co et Fe-Ni, la méthode de diffraction de rayons X ne permet pas de décider. Par contre, nous avons eu la chance dans le cas qui nous intéresse que les variations de point de Curie présentent une grande amplitude et constituent une méthode de choix que nous avons utilisée et autour de laquelle sont venues s'ajouter les autres méthodes d'analyses. Nous avons pu continuer à utiliser ces dernières pour explorer les domaines vers les hautes et vers les basses teneurs en chrome où l'analyse magnétique devient en défaut. Les transformations sont alors estimées de même nature par voie de continuité. Cependant, la comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes que nous avons employées — thermomagnétométrie, dilatométrie, dureté et pouvoir thermoélectrique — ne conduisent pas à des résultats identiques.

Il existe tout d'abord une différence entre ces méthodes pour la *détermination de l'intervalle critique* entre l'ordre et le désordre pour une composition d'alliage donnée. Ainsi pour 45 % Cr nous avons observé une variation de point de Curie et de dilatation dans un domaine de plus de 100°C. Ce domaine est réduit à moins de 100°C pour la variation de dureté et nous venons de voir que l'intervalle de grande variation du pouvoir thermoélectrique ne dépasse pas 30°C.

Ensuite, nous avons remarqué une notable *différence de temps* pour atteindre la valeur finale de la propriété lors de l'établissement de l'ordre à une température déterminée. Ainsi à 500°C pour 45 % Cr, le point de Curie atteint sa valeur finale en quelques heures, il en faut plus de soixante pour que la dilatation et le pouvoir thermoélectrique ne varient plus ; plus de deux cents sont nécessaires pour que la dureté approche de sa limite supérieure.

Il en résulte que pour l'étude d'une transformation ordre-désordre, il n'est pas indifférent de suivre la variation de l'une ou de l'autre des propriétés physiques avec le degré d'ordre. Alors que pour une transformation de phases où la loi des mélanges est applicable, il suffit de mesurer n'importe quelle propriété pour connaître le taux de transformation, il n'en est plus de même ici et les propriétés physiques suivent des lois plus ou moins proches de la loi linéaire en fonction du degré d'ordre. Une propriété peut varier rapidement avec le début de formation de l'ordre (point de Curie) tandis qu'une autre ne sera fortement influencée que par un degré d'ordre déjà élevé (pouvoir thermoélectrique).

2° — Généralités sur la nature de la transformation ordre-désordre.

Nous avons donné à la *figure 20* le diagramme de constitution des alliages fer-chrome de 43 à 77 % at. de chrome en portant les températures limites supérieures du domaine α_o stable à basse température et les températures limites inférieures du domaine α_d stable à haute température. Sur le même diagramme, nous avons aussi porté les points de Curie de chacun de ces deux états en fonction de la composition.

Cet état ordonné est du type FeCr parce que nous voyons (*fig. 31*) que c'est pour la composition équiatomique que l'écart entre les deux points de Curie, α_d et α_o , passe par un maximum bien accusé. Il en est d'ailleurs de même des autres propriétés et en particulier du volume spécifique.

Nous venons de voir que pour 50 % de chrome, il existe entre l'état ordonné FeCr et l'état désordonné une zone de transition dans laquelle à chaque température existe un certain degré d'ordre. C'est-à-dire où certains atomes de chrome occupent les positions privilégiées de l'état ordonné alors que d'autres occupent des positions statistiquement quelconques. On peut théoriquement définir pour chaque température le taux d'ordre, τ , par la proportion d'atomes de chrome en position ordonnée.

La température limite de l'état parfaitement ordonné, $\tau = 1$, est définie avec accuité alors que la limite de l'état totalement désordonné est floue comme nous le voyons à la *figure 26*.

A chaque valeur du taux correspondent des propriétés spécifiques précises (point de Curie, volume spécifique, dureté, etc.). Le fait que le point de Curie soit unique et précis montre qu'il s'agit bien d'une phase unique homogène.

Si nous considérons les compositions de part et d'autre de la composition équiatomique, nous pouvons de même définir un taux d'ordre. Par suite nous pouvons concevoir sur le diagramme de constitution des courbes

d'égal taux d'ordre entre les deux températures critiques et nous pouvons également envisager les courbes des points de Curie correspondant à un égal taux d'ordre en fonction de la composition dont seules les courbes sont accessibles à l'expérience.

De part et d'autre de la composition équiatomique, il est évident que les anomalies vont en décroissant et pour chaque composition, à chaque température de l'intervalle critique, les propriétés spécifiques restent définies avec précision et le point de Curie qui est toujours unique et précis montre qu'il s'agit encore d'une seule phase homogène.

3° — Généralités sur les transformations ordre-désordre successives.

Nous avons indiqué un peu plus haut que les alliages fer-chrome présentent deux surstructures voisines, l'une pour Fe_3Cr , l'autre pour FeCr . Nous avons constaté aussi que leur influence sur les propriétés physiques sont voisines et semblent varier de façon presque continue de l'une à l'autre. En particulier les températures critiques inférieures sont très proches, vers 500° aussi bien pour Fe_3Cr que pour FeCr . Remarquons que pour Cu_3Au et CuAu les températures critiques indiquées sont respectivement 396 et 424°C , que pour Ni_3Fe et NiFe elles sont à 500°C , que pour Ni_3Pt et NiPt elles sont 578 et 620°C .

Nous pouvons comprendre une telle continuité des propriétés entre les deux ordres A_3B et AB en considérant une rangée atomique de chacune de ces structures :

type A_3B	B A A A B A A A B A A A
type AB	B A B A B A B A B A B A

Nous voyons qu'elles se complètent, que la seconde est en quelque sorte multiple de la première, c'est-à-dire que la surstructure A_3B est contenue dans AB . Nous pouvons concevoir le passage de A_3B à AB par substitution d'atomes B par des atomes A , comme par cémentation.

C'est ainsi que la ligne

B A A B B A A B

est partiellement ordonnée pour A_3B et pour AB mais la ligne suivante de même composition est ordonnée pour AB

B A B A B A A B.

Par substitution d'atomes B aux atomes A dans la surstructure A_3B nous pouvons obtenir la composition AB ordonnée et ceci en conservant l'ordre initial A_3B et en établissant progressivement un ordre supérieur AB qui le contienne. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que ces deux ordres aient sensiblement même domaine de température de stabilité, ce que nous avons constaté en notant que les anomalies ont des températures pratiquement indépendantes de la concentration. De même, les études sur la chaleur spécifique des alliages fer-chrome citées plus haut indiquent des variations continues de l'amplitude de l'anomalie correspondante avec la composition.

4° — Influence de l'ordre sur les propriétés.

Nous voulons comparer ici les résultats publiés sur quelques transformations ordre-désordre avec ceux que nous apportons pour FeCr . Signalons que pour l'étude de ce phénomène les données expérimentales sont encore bien peu nombreuses et se bornent le plus souvent à révéler l'existence de la surstructure et à indiquer sa température critique.

a) Influence sur le point de Curie et les propriétés magnétiques.

Il ne semble pas y avoir de relation simple entre le point de Curie et l'état d'ordre. Ainsi pour Ni_3Mn , Ni_3Fe comme pour FeCr , le point de Curie à l'état ordonné est plus élevé qu'à l'état désordonné (il en serait de même pour Fe_3Cr si son point de Curie pouvait être atteint).

Par contre pour Fe_3Al et CoPt c'est le cas inverse, l'état ordonné à un point de Curie à température plus basse dans le premier alliage et n'est pas ferromagnétique dans le second.

En règle générale, l'ordre a une grande influence sur les propriétés magnétiques, les moments à saturation sont notablement plus élevés en particulier pour FeCo , FeNi_3 et le coefficient de magnétostriction est beaucoup plus fort à l'état ordonné pour ces mêmes composés (52).

b) Influence sur le volume spécifique.

Dans la plupart des cas, l'ordre apparaît par contraction à partir de l'état désordonné moins dense. Cette condensation peut être importante comme dans le cas de Ni_3Fe (53).

Cependant nous avons obtenu un effet inverse pour Fe_3Cr et FeCr , l'ordre s'établissant par dilatation à partir de l'état désordonné trempé.

C'est aussi le cas du sulfure de fer FeS présentant des lacunes à l'état ordonné.

c) Influence sur la dureté et la fragilité.

L'ordre apparaît généralement accompagné d'un durcissement et nous avons vu dans le cas de Fe_3Cr et de FeCr que l'augmentation de dureté est considérable.

De même l'état ordonné est en général plus fragile que l'état désordonné maintenu par trempe.

Un cas inverse, diminution de dureté quand le degré d'ordre croît, a été signalé pour Fe-Co .

d) Influence sur la chaleur spécifique.

Dans tous les cas, la transformation ordre-désordre apparaît sous forme d'une augmentation rapide de la chaleur spécifique suivie d'une chute brutale après la température critique. L'apparence est la même que pour la transformation ferromagnétique-paramagnétique au point de Curie mais diffère sensiblement du cas d'une transformation de phase où la chaleur spécifique passe d'un niveau à un autre.

e) Composition et diagrammes.

Dans les alliages binaires des métaux les surstructures connues correspondent à des proportions simples des constituants, généralement A_3B ou AB . Nous avons signalé plus haut l'existence simultanées dans plusieurs cas de A_3B et AB et indiqué que les propriétés étaient voisines pour les deux états.

Signalons aussi que le domaine de stabilité de l'état ordonné peut être symétrique de part et d'autre de la composition idéale dans le cas de FeCo et de FeNi_3 ou dissymétrique dans le cas de CoPt et ici de FeCr (42 % à 78 % at. Cr).

f) Conclusions.

Ces quelques observations montrent que les résultats expérimentaux sont encore trop fragmentaires pour permettre d'en déduire des lois générales sur les propriétés des états ordonnés. Il convient d'abord d'étudier systématiquement les divers cas et c'est pour cette raison en particulier que nous avons employé une méthode nouvelle dans ces études : le pouvoir thermoélectrique et étudié un facteur supplémentaire : l'écrouissage à froid et son influence sur la cinétique de la transformation ordre-désordre.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightarrow \sigma$ DES ALLIAGES FER-CHROME

INTRODUCTION

Dans les chapitres qui précèdent, nous avons indiqué comment, à partir des anomalies des solutions solides α , nous avons été amené à concevoir l'existence d'une transformation ordre-désordre. Si cet exposé vient logiquement avant celui de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, il n'en fût pas de même du point de vue chronologique.

Ce n'est qu'une fois l'étude de la phase sigma achevée que nous avons constaté, en rapprochant tous les faits restant encore inexpliqués que ceux-ci pouvaient correspondre à une transformation du second ordre. Nous avons alors entrepris l'étude systématique qui vient d'être décrite.

Maintenant que nous arrivons à l'exposé logique des transformations $\alpha \rightleftharpoons \sigma$, nous voulons indiquer brièvement les difficultés multiples et nouvelles rencontrées qui rendirent particulièrement ardue la résolution d'un problème apparemment simple :

- 1° L'interférence de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ avec la transformation ordre-désordre de la phase α ;
- 2° La faible germination de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ qui ne permet pas d'obtenir de résultats reproductibles ;
- 3° L'influence considérable de l'écrouissage et des imperfections cristallines sur cette germination ;
- 4° L'absence de réactif spécifique de la phase sigma de même composition que la phase α inoxydatable qui lui donne naissance ;
- 5° La formation de criques dans la phase sigma qui trouble les mesures principalement en dilatométrie.

Au fur et à mesure que nous avons découvert ces difficultés, nous avons été conduit pour les surmonter à perfectionner et à adapter nos méthodes d'expérimentation. Nous sommes ainsi arrivés aux résultats que nous allons exposer dans ce qui suit.

I. — PROPRIETES DE LA PHASE SIGMA

A — Propriétés physiques.

a) Volume spécifique.

Nous avons effectué des mesures de densité sur un échantillon d'alliage à 49,68 % at. Cr. La densité à l'état α initial a été trouvée de $d_\alpha = 7,507 \text{ g/cm}^3$ (tableau VIII) et après transformation totale en σ (900 h. à 800°C) la densité finale a été trouvée de $d_\sigma = 7,55 \text{ g/cm}^3$, mesurée à 20°C . Cette différence correspond à une variation relative de 5,7/1000 à 20°C , qui indique que la phase σ est plus dense que la phase α qui lui donne naissance et ainsi en dilatométrie nous verrons apparaître la phase σ par contraction.

Comme la présence de fissures dans les échantillons massifs à l'état σ limite la précision des mesures de densité et que nous verrons plus loin qu'il est possible d'introduire dans les essais dilatométriques une correction tenant compte de ces fissures, nous avons opéré uniquement par dilatométrie pour suivre la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

b) Dureté et fragilité.

Les propriétés les plus caractéristiques de la phase σ , qui ont été signalées par tous les auteurs, sont sa très grande dureté et son extrême fragilité.

Cette fragilité conduit en général à une fissuration importante de la phase σ et, par suite, introduit une cause d'erreur dans les mesures. Nous étudierons plus loin ses manifestations au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

Il est facile de se rendre compte de la très grande dureté de la phase σ mais il est beaucoup plus difficile de donner une valeur précise car les grains σ sont fissurés et de plus ils peuvent se rompre sous l'action du diamant. Nous avons opéré aussi bien par dureté sous charge réduite (3 à 10 kg) que par microdureté (5 à 100 g). Dans tous les cas, nous avons obtenu pour la phase σ fer-chrome des duretés variant selon les échantillons de 750 à 1100 Vickers (kg/cm^2) et dans un même échantillon pouvant différer de plus de 200 points.

c) Absence de ferromagnétisme.

La phase σ se forme à partir de la phase α avec disparition du ferromagnétisme. Après transformation totale en σ , l'échantillon n'est plus ferromagnétique à la température ambiante.

Nous avons cherché si la phase σ fer-chrome possédait un point de Curie à basse température mais des essais effectués au thermomagnétomètre jusqu'à -196°C n'ont pas montré de réapparition du ferromagnétisme.



B — Diagramme de diffraction de rayons X et rappel de la structure cristallographique.

Nous avons déjà indiqué que les solutions solides α fer-chrome sont cristallisées dans le système cubique centré. Nous reproduisons à la figure 33 (*) un diagramme typique de diffraction de rayons X par une aiguille polycristalline à l'état α après recuit à 1100°C et refroidissement rapide, d'un alliage à 46,52 % atomique de chrome. Ce diagramme, effectué avec la radiation du chrome non filtrée, donne pour ce réseau dont la maille est $a = 2,869 \text{ \AA}$, les seuls raies (110), (200) et (211).

Lorsqu'après un maintien suffisamment prolongé peu en-dessous de 800°C , cet alliage est totalement transformé en phase sigma, son diagramme a alors l'aspect de la figure 33, mais comme σ se développe en gros

(*) Les figures 32 à 83 ont été groupées *in fine*.

grains (fig. 34) il faut pour obtenir un diagramme d'anneaux le broyer en poudre fine. Cet aspect est d'ailleurs caractéristique de toutes les phases sigma. Il peut se décrire ainsi :

Quelques raies très faibles pour $d > 2,4 \text{ \AA}$ suivies d'un important groupe de raies entre 2,4 et 1,6 $\text{\AA}$ avec 8 raies fortes dont 6 intenses et successives.

Un groupe d'une douzaine de raies faibles entre 1,4 et 1,26 $\text{\AA}$ suivi d'un autre groupe d'une douzaine de raies fortes de 1,26 à 1,16 $\text{\AA}$.

La très faible intensité des raies correspondant aux grandes distances réticulaires joint au rapprochement excessif des raies intenses qui les suivent ne permet pas de déterminer la structure à partir d'un diagramme de poudre.

Aussi, ce n'est qu'après avoir isolé un monocristal de phase sigma fer-chrome que G. Bergman et D.P. Shoemaker (31) trouvèrent sa structure quadratique et donnèrent ses paramètres. Poursuivant leurs travaux, ils viennent de publier l'ensemble des résultats sur la structure cristallographique de la phase sigma fer-chrome (57).

TABLEAU XVII

Distances réticulaires de la phase sigma d'un alliage Fe-Cr à 46,52 % at. Cr.

Maille quadratique : $a = 8,800 \text{ \AA}$, $c = 4,544 \text{ \AA}$

d	hkl	d	hkl	d	hkl
4,01	101	1,390	432 - 620	<i>1,1866</i>	622
2,490	301	1,378	611	<i>1,1764</i>	641
2,363	311	1,373	512 - 540	<i>1,1735</i>	542
2,272	002	1,360	223	<u>1,1678</u>	721
2,215	102	1,353		<i>1,1550</i>	004
2,16	321	1,344	303	1,1480	503 - 433
<u>2,126</u>	410	1,329	313 - 621	1,1410	
<i>2,067</i>	330	<i>1,3265</i>	522	1,1080	
<i>2,017</i>	202	<i>1,318</i>	541	1,083	
<i>1,968</i>	212	1,308	630	1,065	
<u>1,928</u>	411	1,292	323	1,036	
<i>1,882</i>	331	<i>1,283</i>	442	1,010	
1,834	222	<i>1,2574</i>	532	1,004	
1,762	312	<i>1,2432</i>	550 - 710	0,997	
1,664	322	<u>1,2369</u>	413	0,989	
1,641	431 - 501	<i>1,2321</i>	602	0,9828	
1,613	511	<i>1,2250</i>	330	0,9642	
		<i>1,2200</i>	612 - 640	0,9612	
		<u>1,2075</u>	720 - 701	0,9444	
		<i>1,1997</i>	551 - 711	0,920	

Sont en italiques les raies *fortes* et soulignées les raies très fortes

La maille élémentaire est *quadratique*, ses paramètres sont :

$$\begin{aligned}a_o &= 8,7995 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\c_o &= 4,5442 \pm 0,0020 \text{ \AA} \\c_o/a_o &= 0,5164\end{aligned}$$

pour un alliage binaire fer-chrome à 46,5 % atomique de chrome (remarquons que cette maille est très plate). A partir de la densité de sigma prise égale à 7,600 g/cm³, on trouve que cette maille élémentaire comprend 30 atomes.

Ses éléments de symétrie la classent dans le groupe D_{4h}^{14} — P4₂.mm et les positions occupées par les différents atomes sont représentées en projection sur le plan (001) à la figure 32.

Cette figure montre que la maille quadratique peut être formée à partir de deux arrangements pseudo-hexagonaux dans des plans parallèles mais différemment orientés avec interposition d'un plan intermédiaire à densité beaucoup plus faible dont les atomes (marqués E sur la figure) viennent centrer les structures pseudo-hexagonales. Il est probable que ce sont ces atomes qui empêchent les glissements de s'effectuer et donnent à cette structure sa dureté et sa fragilité exceptionnelle.

Avec cette disposition, les atomes A et D ont 12 plus proches voisins, C et E, 14 voisins et B, 15 voisins, distants de 2,253 à 2,920 Å.

Les facteurs de structure du fer et du chrome étant trop proches, les auteurs n'ont pas pu déterminer les places occupées par l'un ou l'autre de ces éléments. La comparaison avec σ FeMo, ainsi que les calculs qu'ils ont effectués, indiquent seulement qu'il y a une forte tendance à un état ordonné, et ceci confirme l'hypothèse que nous avons faite à partir des résultats de l'analyse dilatométrique de la phase sigma fer-chrome (56).

A partir des valeurs de paramètres données par ces auteurs (31), nous avons indexé les raies de nos diagrammes Debye-Scherrer et vérifié ensuite la bonne concordance entre les distances mesurées et les distances calculées. Les valeurs des d_{hkl} mesurées sur un de nos diagrammes de phase sigma à 46.52 % at. Cr sont données au tableau XVII.

Il ne nous a pas été possible de mesurer avec suffisamment de précision la très faible variation des paramètres de la phase σ entre 42 % et 51 % at. Cr, valeurs qui limitent le domaine de transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$. Par contre la connaissance des indices des raies en retour (721) et (004) nous a permis de retrouver par calcul les paramètres a et c avec une bonne précision.

Il est intéressant de remarquer que si la même structure se retrouve pour toutes les phases sigma dont nous avons donné la liste actuelle dans l'introduction de ce travail, elle se trouve aussi dans l'uranium β . Une structure très voisine, réseau rhomboédrique donnant le même type de diagramme Debye-Scherrer, existe dans les phases μ (Fe₇Mo₆, Fe₇W₆, Co₇Mo₆, Co₇W₆). On trouve aussi des structures très voisines de celle de sigma dans plusieurs composés intermétalliques comme Fe₂W hexagonal ou la phase δ MoNi qui a une structure quadratique très pseudo-hexagonale. Toutes ces phases sont d'ailleurs plus ou moins liées à des phases sigma.

Ces remarques soulignent la très grande généralité de ce genre de structure dans les composés intermétalliques où à côté du réseau hexagonal compact se trouvent ces réseaux hexagonaux dégénérés qui s'y rattachent.

∴

C — Rappel de la structure électronique.

Ce n'est que depuis la découverte de phase sigma isomorphes entre elles, de structure caractéristique mais de compositions différentes (et non plus seulement équiatomique comme FeCr) que l'hypothèse d'un composé électronique a été proposée pour expliquer leur formation.

Le chrome et le fer sont deux éléments voisins de la classification périodique — ils ne sont séparés que

par le manganèse — et ils font partie de la première longue période des métaux de transition. A l'état d'atomes libres leur structure électronique est formée ainsi :

Elément	Nombre atomique	Nombre d'électrons dans les couches quantifiées						
		1	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2

Cependant, si l'on tient compte de la théorie de Pauling (60) qui considère que les niveaux 4s et 3d interviennent partiellement dans les liaisons, il faut alors admettre la structure suivante :

Elément	Nombre statistique d'électrons des orbitales de liaison			Nombre d'électrons des orbitales atomiques 3d			Vides des orbitales atomiques
	3d	4s	total	couplés	non appairés	total	
Cr	5,12	0,66	5,78	0	0,22	0,22	4,66
Fe	5,12	0,66	5,78	0	2,22	2,22	2,66

Si l'on considère dans un alliage tel qu'un fer-chrome, que tous les électrons des orbitales de liaison sont disponibles comme électrons de liaison, le rapport de leur nombre au nombre d'atome est constant et égal à 5,78 quel que soit la teneur.

Par contre, si l'on admet la possibilité d'un échange d'électrons entre les orbitales de liaisons et les orbitales atomiques pour remplir les vides de ceux-ci et atteindre le niveau maximum de 4,88, le rapport des électrons de liaison en excès sur les vides 3d, aux atomes varie avec la composition. C'est ainsi que A.H. Sully (24) a remarqué que les diverses phases sigma connues peuvent s'expliquer par une valeur critique de ce rapport nombre d'électrons de liaison en excès sur le nombre d'atomes de 1,17 si l'on ne fait intervenir que les électrons de liaison 3d.

Cette hypothèse explique convenablement l'existence de phase sigma pour les compositions connues de Fe-Cr, Co-Cr, Fe-V, Ni-V, Co-V, Mn-Cr, Mn-V ; elle explique aussi pourquoi l'on n'en a pas trouvé entre Fe, Co et Ni.

Les derniers résultats cristallographiques de G. Bergman et D.P. Shoemaker que nous venons de décrire permettent de considérer dans sigma, en liaison avec la zone de Brillouin, l'existence de deux polyèdres limités par des plans. Le plus petit de ceux-ci peut contenir 1,72 électrons par atome et le plus grand peut contenir 6,97 électrons par atome.

Comme l'excès d'électrons calculé par Sully doit remplir la première zone de Brillouin et qu'il correspond à 1,7 électrons par atome, on peut penser que sigma est bien un composé électronique de type indiqué par cet auteur. Par ailleurs, comme il est douteux que la valence des atomes de sigma atteigne 7 et qu'elle est plus probablement limitée à 5,78 comme pour tous les métaux de transition, on peut penser avec Bergman et Shoemaker (57) que la seconde zone de Brillouin n'est pas complètement remplie.

Enfin, s'il est bon de rechercher l'existence de sigma dans un certain rapport critique entre les électrons et les atomes, nous ne devons pas oublier qu'il faut d'abord satisfaire des conditions de dimension pour les diamètres des atomes. Sigma ne se forme dans les alliages que pour des différences de diamètres atomiques inférieures à ou voisines de 8 %. Au-delà la formation de sigma est de plus en plus difficile ou même impossible.

II. — CARACTERES GENERAUX DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \sigma$

Les caractères particuliers que nous avons mis en évidence dans l'étude de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ des alliages fer-chrome nous ont obligé à séparer l'étude de cette transformation en deux parties distinctes :

— étude de la transformation dans les alliages ne présentant qu'une phase à l'équilibre, c'est-à-dire dans les alliages voisins de la composition équiatomique qui se transforment totalement en phase sigma. Nous nous attacherons tout spécialement à ce cas très intéressant.

— étude de la transformation dans les alliages pouvant présenter deux phases à l'équilibre, c'est-à-dire dans les alliages correspondant aux deux domaines à deux phases du diagramme de constitution (*fig. 1*). Nous serons bref sur cette transformation qui est d'un type très général et bien connu.

A — Cas des alliages ne présentant qu'une phase à l'équilibre.

Après corroyage à chaud, puis homogénéisation de plusieurs heures à haute température (1100-1200°C), comme cela a été dit lors de leur préparation, ces alliages sont obtenus par refroidissement rapide à l'état ferritique α , cubique centré.

Les alliages de grande pureté voisins de la composition équiatomique sont alors cristallisés en grains polygonaux comme nous le voyons sur la *figure 42*, et relativement gros par suite des maintiens prolongés à haute température (en moyenne 10.000 grains par cm^2 , n° 3 à 5 dans l'échelle *ASTM*).

Ils se transforment totalement en phase sigma si nous les maintenons un temps suffisant peu en-dessous d'une température maximum qui est voisine de 800°C. La phase sigma étant stable à la température ambiante, elle se conserve par simple refroidissement à partir de la température de transformation. Cependant, si la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ est relativement rapide entre 800 et 700°C, sa vitesse décroît rapidement avec la température et nous pouvons considérer qu'elle n'est plus perceptible en-dessous de 550-600°C, à moins de faire intervenir initialement un écrouissage à froid important.

1° — Etude de la germination de la phase sigma.

L'étude de la germination qui se place logiquement avant celle de la croissance n'est possible expérimentalement qu'une fois celle-ci commencée. Les germes étant trop petits pour être visibles, nous ne pouvons étudier que les cristaux qui en sont issus.

a) Petit nombre de germes.

Le premier caractère, que nous avons mis en évidence essentiellement par une étude macrographique, est que la transformation dans le sens $\alpha \rightarrow \sigma$ s'effectue à partir d'un *très petit nombre de centres* (55), c'est ce que montre en particulier la *figure 38*, macrographie d'un échantillon à 46,5 % en chrome après 2 h à 750°C. Les quelques grains issus des germes sont assez développés pour être visibles et, après polissage et attaque, nous avons procédé à leur dénombrement. Pour l'échantillon représenté sur cette macrographie nous avons trouvé une proportion de 100 germes σ pour 10.000 grains α initiaux.

Nous avons opéré des comptages analogues soit sur divers échantillons maintenus à 750°C, soit sur des échantillons traités à différentes températures comprises entre 700 et 800°C. Les résultats que nous avons ainsi obtenus donnent toujours un nombre de centres faibles, sans corrélation avec la température et variable d'un échantillon à l'autre. Ce nombre est compris entre moins de 50 germes par cm^2 et 150 germes par cm^2 ; le nombre des grains α étant en moyenne de 10.000 grains par cm^2 (dimension *ASTM* de 3 à 4). C'est pour cette raison que nous avons dû employer des échantillons de grande surface sous faible grossissement qui permettent un décompte plus représentatif.

Le second caractère que nous avons alors observé concerne le développement de la germination dans le temps. En suivant le nombre des grains sigma d'un même échantillon maintenu des temps croissants à la

même température, nous avons constaté que ce nombre n'augmente que très faiblement avec la durée de maintien. D'ailleurs au bout d'un certain temps, ce phénomène est souvent masqué par la croissance des premiers grains sigma.

Ceci est un accord avec le fait que sur nos courbes de transformation, enregistrées au microdilatomètre isotherme, il n'est pas possible de distinguer une période d'incubation précédant le développement de sigma.

b) Influence des traitements étagés.

Les expériences que nous venons de décrire effectuées entre 700 et 800°C, zone de croissance rapide de sigma, et qui ne révèlent qu'une très faible germination nous ont conduit à penser que la courbe donnant la vitesse de germination en fonction de la température pouvait être décalée vers les basses températures par rapport à la courbe de croissance, d'une manière plus importante que d'habitude.

Nous avons donc effectué sur divers échantillons des maintiens prolongés à basse température pour provoquer éventuellement la germination, suivis d'un palier à température plus élevée pour faire croître ces germes.

Malgré des durées de maintien voisines de 20 h aux températures suivantes : 550, 575, 600 et 650°C, la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ au cours d'un palier consécutif de 4 h à 750°C s'est toujours effectuée à partir d'un très petit nombre de centres. De plus le recuit dans le domaine 550-650°C loin d'augmenter les germes semble avoir diminué le nombre de ceux qui se sont développés à 750°C, comme si l'élimination des défauts de la structure α par le recuit entraînait corrélativement celle des germes σ .

c) Influence d'un écrouissage à froid.

Sur un alliage à 48 % Cr, initialement à l'état α , nous avons pu par laminage à froid effectuer un écrouissage important (réduction d'épaisseur de 90 %) que nous avons fait suivre d'un recuit à 650°C. Nous avons alors constaté que le nombre des centres de cristallisation σ atteignait 15.000 à 25.000 par cm^2 ; malheureusement nous ne pouvions plus évaluer le nombre des grains α écrouis.

En suivant le développement de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ avec la durée du maintien, nous avons constaté cette fois encore que le nombre des grains ne varie pas avec le temps, seule leur dimension est modifiée (voir les figures 49 à 51).

Ainsi, c'est au cours même de l'écrouissage à froid que les germes se forment, puisque, dès le début du recuit consécutif, ils apparaissent dans leur presque totalité.

Comme l'écrouissage à froid permet d'accélérer la transformation aux basses températures, nous avons effectué sur ce même alliage laminé à froid, des traitements étagés dans une zone de températures inférieures à celle déjà étudiée. Là encore, malgré des recuits de 30 h à 430, 450 et 475°C, la vitesse de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ au cours d'un palier consécutif à 650°C n'a pas été modifiée ce qui laisse supposer que le nombre de germes n'a pas subi de changement à la précision des expériences faites où le nombre varie presque de un à deux d'un échantillon à l'autre.

D'autre part, on voit que la restauration de la structure α écrouie qui apparaît au cours de ces maintiens prolongés à température modérée n'a pas d'effet sur le nombre des germes et ceci confirme leur apparition à froid, au cours de la déformation mécanique.

Nous pouvons aussi remarquer que la structure de deux échantillons l'un recuit, l'autre écroui à froid ayant subi le même taux de transformation présentent des aspects très semblables si nous choisissons convenablement le grossissement. Il suffit pour cela de comparer la macrographie de la figure 38 et la micrographie de la figure 49 pour voir la similitude dans l'hétérogénéité de répartition et dans la forme des grains de sigma.

Une seconde remarque est que l'écrouissage superficiel provoqué par le polissage micrographique entraîne la formation de germes qui se développent au cours d'un recuit consécutif et qui augmentent le nombre des grains σ et le taux de transformation de cette surface par rapport à la masse de l'échantillon. Cette remarque est importante si l'on ne veut pas commettre d'erreur d'interprétation et elle montre l'intérêt du polissage électrolytique malgré les difficultés dues à l'adhérence de la couche superficielle d'oxyde.

d) Conclusions.

De l'ensemble de ces expériences il semble bien résulter que les germes σ préexistent dans le métal et, en particulier, qu'ils dépendent essentiellement de l'état d'écrouissage. Ce seraient probablement des réarrange-

ments à l'échelle du motif, qui comprend 30 atomes, ayant leur origine dans les défauts du réseau cubique, lacunes, dislocations, joints... et non pas un trouble d'homogénéité sous l'effet des fluctuations thermiques avec formation de zone de Guinier-Preston.

Nous pouvons donc énoncer que dans les alliages fer-chrome de grande pureté, voisins de la composition équiatomique, le nombre des germes σ est toujours très faible par rapport au nombre des grains α ; que leur origine dépend de l'histoire antérieure de l'échantillon, qui conditionne l'existence des défauts cristallographiques, et qu'elle ne dépend pratiquement pas des facteurs temps et température.

Il en résulte d'abord que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ présentera toujours un caractère aléatoire et ensuite qu'elle s'effectuera essentiellement par croissance des centres σ . C'est ce dernier point qu'il nous faut maintenant aborder.

**

2° — Croissance de sigma.

A partir des quelques centres σ , la transformation s'effectue par croissance aux dépens de la ferrite et conduit à des grains σ beaucoup plus gros que les grains α initiaux. Il serait même possible d'obtenir de très gros cristaux si cette phase n'était pas si fragile, les grains sigma se fragmentent en plusieurs blocs distincts.

En se développant, la phase sigma envahit peu à peu tout l'échantillon, nous assistons à une véritable croissance « cancéreuse » dans la matrice ferritique et la répartition inégale des phases α et σ dans l'échantillon qui résulte des caractères particuliers de la germination, entraîne une discontinuité locale des propriétés physiques.

L'étude descriptive du phénomène nécessitera donc l'emploi de méthodes ponctuelles — dureté, diffraction de rayons X, micrographie — alors que l'étude de la cinétique, pour obtenir une valeur moyenne, devra porter sur des méthodes jugeant l'ensemble d'un échantillon de masse suffisante comme dans les mesures magnétiques et dilatométriques.

On peut classer cette réaction avec le type général des transformations par germination et croissance mais cette fois en précisant le caractère particulier des germes et en indiquant que l'on a essentiellement une croissance à partir d'un faible nombre de centres.

Le développement de sigma par croissance géante à partir de ces quelques centres est bien mis en évidence par le diagramme Debye Scherrer de la figure 34. Ce cliché a été obtenu sur une aiguille polycristalline d'un alliage à 46,52 % at. de chrome, initialement α , maintenue 7 h à 775°C sous vide et partiellement transformée en σ .

Les anneaux correspondant à la solution α sont continus — en général ils sont légèrement ponctués comme sur la figure 33 — tandis que la formation de σ se révèle par l'apparition de taches à l'emplacement des anneaux σ . Avec un échantillon massif, il n'est pas possible d'obtenir pour σ un diagramme d'anneaux continus mais seulement des anneaux grossièrement ponctués. Pour obtenir le diagramme de la figure 33, nous avons dû broyer en poudre fine un échantillon entièrement transformé en σ après 500 h à 780°C.

Cette apparition de sigma est encore plus nette sur les clichés des figures 35 à 37. Nous avons obtenu ces diagrammes en retour sur des plaquettes d'alliages à 48 % at. Cr, laminées à froid à l'état α et recuites respectivement 10 mn, 25 mn et 60 mn à 650°C. Le doublet $K_{\alpha_1} \alpha_2$ de l'anneau (211) des cristaux α écrouis disparaît alors que σ se marque par l'apparition de points qui ne formeront jamais un anneau continu, même après transformation totale.

De ceci il résulte que nous ne pouvons pas effectuer par diffraction X le dosage quantitatif de phase sigma formée même avec un compteur de Geiger Muller bien que les autres conditions favorables soient réunies.

**

3° — Absence de diffusion à grande distance.

Pour les alliages, voisins de 50 % at. Cr, qui se transforment totalement en phase sigma de même composition que la phase α initiale, nous avons cherché à savoir si, dans la coexistence des deux phases, il pouvait y avoir des différences de composition.

Pour les rechercher, nous avons porté dans la microsonde électronique Castaing de l'ONERA deux échantillons d'un alliage FeCr à 46,52 % at. de Cr maintenu sous vide pendant 7 h à 775°C et comportant un certain nombre de grains sigma. La sonde avait un diamètre d 2 μ .

Nous avons opéré en comptant le temps nécessaire pour que le compteur Geiger Muller réglé sur la longueur d'onde K α_1 du chrome reçoive 5.000 impulsions, soit dans nos conditions 22 s 7/10. En ayant remplacé l'échantillon par un étalon de chrome pur et en tenant compte de la correction de fluorescence, nous avons obtenu pour notre échantillon 46,6 % at. Cr en excellente concordance avec les analyses chimiques et spectrographiques.

En déplaçant l'échantillon sous la sonde, nous avons alors fait les observations suivantes :

α — Les grains α et les grains σ donnent la même valeur moyenne pour les teneurs en chrome. Les deux phases ont donc *même composition*.

β — En traversant un joint de séparation α/σ ou en suivant ce joint, nous n'avons constaté aucune variation du faisceau de rayons X émis donc de la composition. Nous en avons conclu à l'*absence de diffusion* du chrome tout au moins dans les limites de précision de l'essai, c'est-à-dire à 0,2 % près.

Nous pouvons donc conclure que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ des alliages de grande pureté voisins de la composition équiatomique *s'effectue sans diffusion appréciable des éléments*. Il n'y a que la diffusion à l'échelle du motif cristallin qui intervienne.

..

4° — Fragilité de la phase sigma.

a) Fragilité intrinsèque.

Cette fragilité est la conséquence directe de la structure cristallographique et électronique de la phase sigma.

La phase α initiale dont les atomes sont situés aux sommets et au centre d'un cube, possède le haut degré de *symétrie cubique* allié à la grande périodicité des mailles simples ainsi qu'un nombre relativement élevé de plans atomiques de très grande densité. La structure électronique de cette phase, typique de la *liaison métallique*, est caractérisée par le fait que les électrons de valence qui donnent la cohésion à l'ensemble atomique ne sont pas fixés à une paire particulière d'atomes mais qu'ils peuvent circuler librement dans tout l'alliage.

Ces deux caractères, structure atomique simple à haut degré de symétrie et liaisons électroniques non orientées sont ceux là même qui donnent la malléabilité caractéristique d'un métal, et qui permettent le glissement facile des plans atomiques les uns par rapport aux autres.

Au contraire, la phase σ finale, quadratique, ne possède qu'un degré réduit de symétrie et son motif géant, 30 atomes par maille, conduit à une périodicité beaucoup plus faible des éléments de symétrie ainsi qu'à un nombre peut-être plus grand de plans atomiques mais de densité bien inférieure par rapport à l'état α . De plus, l'existence des liaisons spécifiques des *composés électroniques* conduit à associer les atomes deux à deux et s'oppose ainsi à leur déplacement relatif.

Cette fois, les deux facteurs essentiels du caractère métallique sont modifiés dans le sens de la perte de la malléabilité : nous nous sommes écartés de l'*état métallique*, et nous sommes en présence d'un *composé intermétallique*. L'exemple des phases sigma est un des plus significatifs du genre.

b) Apparition des contraintes.

α — La phase σ qui se forme à chaud à partir de la phase α moins dense se trouve en extension, à l'échelle du cristal. Tant que la phase α malléable est en quantité suffisante pour fluer, il y a relaxation de ces contraintes mais par contre, si la phase α est réduite à l'état de petits îlots qui se trouvent en compression « hydrostatique », il ne peut y avoir relaxation de contraintes et celles-ci provoquent l'apparition de fissures dans la phase σ , la moins malléable.

Au contraire, si la formation $\alpha \rightarrow \sigma$ est suivie sans refroidissement intermédiaire par la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ à plus haute température, nous avons obtenu une phase α finale non fissurée ce qui laisse supposer que les criques formées au cours de la première transformation se sont refermées sous l'effet de la seconde.

β — Lors du refroidissement à partir de la température de transformation d'un échantillon formé d'un mélange des phases σ et α , nous avons montré (56) par l'étude dilatométrique que la phase α se contracte beaucoup plus que la phase σ . Les grains ferritiques deviennent de plus en plus rigides au cours du refroidissement et les contraintes d'extension dans les grains sigma augmentent rapidement jusqu'à provoquer l'ouverture d'une crique.

γ — Enfin, si nous refroidissons cette fois un échantillon entièrement transformé en sigma, il apparaît sous l'effet du gradient de température des contraintes à l'échelle de l'éprouvette qui peuvent provoquer la formation de fissures traversant l'échantillon sur une très grande longueur. L'apparition de ces criques est accompagnée de bruits analogues à ceux des émaux et que l'on peut entendre pendant plusieurs minutes.

c) Etude morphologique.

S'il est difficile de distinguer sur un échantillon poli la nature de la fissure observée, nous pouvons faire correspondre à chacun des trois processus de formation que nous venons de décrire un type de fissure qui lui est plus particulier.

Les fissures formées à chaud, en cours de transformation, sont en général peu nombreuses et relativement simples d'aspect : micrographie de la figure 56. Parfois elles apparaissent sous forme d'étoile comme on le voit sur la figure 40.

Les criques apparaissent au cours du refroidissement d'un échantillon partiellement transformé ont souvent l'aspect d'une cassure rectiligne (micrographie de la figure 63).

Les fissures qui se forment dans une éprouvette entièrement sigma ont l'aspect presque rectiligne de la figure 58 ou 64.

Enfin, la superposition de ces différentes causes et du polissage mécanique conduit à un aspect extrêmement ramifié et complexe des fissures (figures 65 et 66), pouvant conduire à des arrachements de petits blocs de métal. Le polissage électrolytique et les attaques micrographiques ultérieures ne peuvent qu'aggraver l'importance de ces criques.

Il est possible en examinant de près un grain σ fissuré de reconnaître la fissure initiale et les fissures secondaires, tertiaires... qui se sont formées ultérieurement.

d) Conséquences.

Après transformation totale en sigma et refroidissement rapide nous pouvons obtenir un échantillon entièrement fragmenté n'ayant presque plus aucune cohésion interne et qui peut s'effriter en une multitude de petits blocs (figures 41 et 58). Il est évident que nous n'avons plus alors les propriétés de cohésion et de plasticité de l'état métallique.

Cette extrême fragilité de sigma rend l'usinage et le polissage même électrolytique très difficile une fois la transformation commencée. En particulier, il devient impossible d'examiner des couches successives ou de pratiquer des coupes dans un échantillon ce qui complique singulièrement l'étude micrographique.

Enfin, l'existence de trous et crevasses perturbe les mesures quantitative, magnétiques ou dilatométriques, en grandeur comme en reproductibilité.

*
* *

5° — Identification micrographique de la phase sigma.

a) Agents chimiques.

Nous venons de voir que dans ces alliages, voisins de 50% at. Cr, la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ s'effectue sans diffusion appréciable du chrome et sans changement de composition. Comme, de plus, ces alliages de très grande pureté ont été très soigneusement homogénéisés, les propriétés chimiques des phases α et σ sont très voisines : bonne résistance aux agents chimiques et à l'oxydation. Il est alors difficile de mettre en évidence la formation de sigma dans la ferrite par voie micrographique habituelle.

Nous avons cependant obtenu de bons résultats après polissage électrolytique sous 40 V dans le bain *Jacquet* (1.000 acide acétique + 60 acide perchlorique) puis attaque électrolytique soit dans le même bain en variant la tension soit dans l'acide oxalique à 10 % très frais (6V sous 0,5A, durée quelques secondes).

Dans certaines conditions, le réactif de Vilella permet de distinguer sigma par coloration noire.

Enfin, par oxydation superficielle nous avons fait apparaître des couleurs d'interférence sur sigma alors que la ferrite s'oxyde plus profondément.

De toute façon, ces attaques sont difficiles à réaliser et leur résultat est toujours aléatoire ; ainsi l'attaque oxalique peut mettre en évidence soit les joints des grains α , soit la surface de séparation α/σ , soit, dans la phase sigma, les anciens joints de la phase α qui a disparu soit plusieurs de ces structures simultanément.

Nous avons alors employé avec plus de succès les propriétés caractéristiques de dureté et de fragilité de la phase sigma pour l'identifier aisément.

b) Dureté.

Nous avons signalé au début de la troisième partie (I, A) que la phase sigma est beaucoup plus dure que la phase alpha de même composition qui lui donne naissance. Nous avons vu aussi que la dureté des alliages fer-chrome voisins de 50 % at. Cr est, à l'état α , de 230 à 260 Vickers selon la teneur en chrome et, après transformation en σ , elle dépasse facilement 800 Vickers. Cette très grande différence peut être mise à profit pour distinguer les grains σ dans la matrice α car le polissage mécanique développe deux effets simultanés, les rayures dans la phase la plus tendre et le bas relief par usure de cette même phase.

Par *polissage mécanique* grossier au papier émeri nous développons l'effet de rayure qui met en évidence le contour comme nous le voyons sur la *figure 55*.

Par *polissage fin* à l'alumine nous accentuons l'effet de bas-relief et, si la mise au point du microscope est faite sur la phase sigma, celle-ci apparaît en blanc dans la matrice α sombre. C'est ce que montre la *figure 68*.

Enfin par *microdureté*, après polissage électrolytique nous pouvons révéler les grains σ et suivre leur contour.

La *figure 56* représente un échantillon à 46,52 % partiellement transformé après 7 h à 775°C. Le polissage et l'attaque électrolytique soulignent les joints des grains α et la surface de séparation α/σ mais leur superposition en rend l'interprétation difficile. Par contre, nous avons effectué des empreintes de microdureté qui distinguent très nettement les deux phases et qui permettent de suivre la ligne de séparation.

Dans cet essai, les grains α ont une dureté moyenne de $\Delta \alpha = 233$ Vickers (kg/mm²) et les grains σ ont une dureté moyenne de $\Delta \sigma = 755$ Vickers (microduromètre Tukkon, charge 100 g). Nous n'avons constaté aucune variation de ces duretés respectives à l'approche du joint de séparation des deux phases ce qui confirme l'absence de variation locale de la teneur en chrome.

c) Fragilité.

Dans le chapitre précédent nous avons indiqué que la fragilité de la phase sigma provoquait sous certaines conditions l'apparition de fissures dans les grains σ . Cette propriété permet une identification facile de ces grains dans une matrice ferritique et, comme les fissures formées dans les grains s'arrêtent toujours à la limite σ/α , nous pouvons rapidement situer ce contour (*fig. 40* et *63*). Inversement, à la fin de la transformation, les plages de phase α résiduelle seront facilement identifiables grâce à l'absence de fissures (voir *fig. 65* et *66*)

L'existence de ces criques après refroidissement rapide, même dans les plus petit grains σ isolés nous a particulièrement aidé dans la recherche des centres de cristallisation et dans l'étude de leur évolution ultérieure.

*
* *

6° — Etude morphologique de la phase sigma.

Malgré l'extrême diversité d'aspect de la phase sigma nous voulons cependant décrire les principaux traits sous lesquels nous l'avons rencontrée dans nos alliages fer-chrome. Dans ce qui suit, nous nous sommes particulièrement attachés au cas des alliages de grande pureté élaborés sous vide, puis forgés et homogénéisés à haute température avant d'être transformés en sigma par maintiens isothermes.

a) Naissance des grains sigma.

Le très petit nombre de germes σ dans nos alliages de grande pureté nous a fait abandonner leur recherche au microscope électronique, celle-ci devenant par trop hasardeuse et fastidieuse. Nous ne pourrions donc mettre les grains σ en évidence qu'une fois qu'ils auront atteint un certain développement. Tant qu'ils restent petits par rapport aux grains α et, a fortiori, par rapport à leur dimension finale, nous pouvons distinguer :

α — Les grains σ *insulaires*, relativement peu nombreux (fig. 45). Nous en distinguons exceptionnellement plusieurs réunis dans le champ de la micrographie de la figure 54. Leur aspect initial est extrêmement variable, le plus souvent à contour polygonal soit de forme allongée soit de forme ramassée. La micrographie électronique de la figure 43 au grossissement de 20.000, d'un grain σ au début de son développement vient confirmer cet aspect de facettes à faibles courbures.

β — Les grains σ naissant à partir d'un *joint de deux grains α* , les plus nombreux. En général, ils ont au début une forme allongée à bords sensiblement rectilignes comme le montre les micrographies des figures 44 et 47.

γ — Les grains σ formés à partir d'un *joint de trois grains α* . Nous pouvons rencontrer de tels grains σ qui se développent dans un seul des cristaux α , comme sur la micrographie de la figure 46, mais nous pouvons aussi en trouver, bien que beaucoup plus rares, qui se développent dans les trois grains α comme sur la micrographie de la figure 48. Nous distinguons ici dans le grain σ la trace des anciens joints α ; ceci nous permet de voir que la croissance de σ est inégale dans les trois cristaux α .

b) Croissance des grains sigma.

Nous venons de voir que dans le cas le plus fréquent un grain σ prend naissance dans un joint α et se développe d'abord d'un seul côté de celui-ci. Dans la suite, la rencontre d'un joint α constitue un obstacle à la croissance qui de ce fait limite à un instant donné le front de progression de la phase σ et qui finit toujours par être franchi localement (fig. 60). Le plus souvent, le front de propagation se développe à partir de cette face sur une certaine étendue (fig. 71) d'autres fois, plus rares, la traversée du joint α se fait plus localement dans une direction très privilégiée (fig. 61 et 62). Enfin, quand la direction de croissance est parallèle à un joint α , il arrive que la propagation se fait à la même vitesse de part et d'autre donnant un front unique à travers ce joint (fig. 60).

c) Contours des grains sigma.

Le joint de séparation des deux phases α et σ est toujours extrêmement fin et difficile à mettre en évidence par voie chimique. Ceci montre bien que le passage entre ces deux réseaux très voisins se fait dans un intervalle très étroit de quelques distances interatomiques. La micrographie de la figure 59 présente à fort grossissement un joint séparant un cristal α d'un cristal σ : c'est une ligne extrêmement tenue et sans défaut.

La séparation entre les deux phases peut revêtir des aspects très différents mais, en règle assez générale, nous pouvons dire qu'à fort grossissement elle apparaît comme pratiquement rectiligne (fig. 59) qu'à grossissement moyen le contour de sigma est polygonal (fig. 64) et qu'à faible grossissement ce contour est très sinueux et compliqué (fig. 55).

d) Disparition de la phase α .

Les grains σ isolés finissent par se rejoindre au bout d'un certain temps de croissance englobant des plages α de toutes dimensions. Le joint de séparation des deux phases est alors extrêmement contourné (fig. 64). Petit à petit, la phase α morcelée est réduite en lambeaux (fig. 65 et 66) qui disparaissent à leur tour.

e) Aspect de la transformation dans les échantillons initialement écrouis à froid.

Pour ces alliages, nous ne pouvons juger que de l'aspect des grains sigma, les grains α écrouis n'étant pas visibles. La série de micrographies des figures 49 à 53, illustre le développement de sigma au cours du recuit après laminage à froid à l'état α .

En règle générale, les grains σ obtenus à partir de grains α écrouis à froid ont des contours très sinueux où il n'est pas possible de retrouver les facettes typiques des grains σ formés dans un métal non écroui. Cet aspect, ajouté au fait que les grains σ sont très petits et que la plaquette soumise au refroidissement est très mince, explique pourquoi nous n'avons pas observé de fissure dans ces échantillons initialement laminés à froid.

A partir de centres de cristallisation de formes très diverses, les grains σ se développent dans toutes les directions en prenant en gros la forme circulaire. Quand les grains isolés se rejoignent, ils forment des cha-pelets ou des grappes à contour convexe mais compliqué. Quand la phase α disparaît, son aspect est exacte-ment le même que dans un échantillon non écroui, îlots très déchiquetés de plus en plus rares dont le contour est seulement plus sinueux

..

7° — Influence des facteurs métallurgiques.

L'étude précédente se rapporte aux alliages très purs de la deuxième série, obtenus à partir de matériaux de grande pureté, fondus et coulés sous vide puis forgés et homogénéisés à haute température. Nous avons effectué aussi des essais analogues sur les alliages de la première série et sur les alliages complémentaires préparés dans ce but.

Ces alliages se différencient métallurgiquement par les quatre processus suivant :

- 1° — Choix des matières premières : en qualité et en pureté ;
- 2° — Mode d'élaboration et de coulée : sous vide ou à l'air sous laitier ;
- 3° — Mode de solidification : en creuset ou en lingotière ;
- 4° — Mise en forme : brut de coulée ou forgé.

Ces différences de préparation n'ont entraîné de modification sensible dans aucune des propriétés étudiées autre que le nombre de germes.

En ce qui concerne ce dernier point, nous n'avons pas procédé à une étude statistique suffisante pour pou-voir tirer des conclusions rigoureuses, toutefois le *tableau XVIII* donne l'influence de la pureté et de la struc-ture sur le nombre de centres σ rapporté à l'unité de surface.

TABLEAU XVIII

Influence de la pureté et de la structure sur le nombre de centres sigma
(maintiens à 750°C)

Alliages	Cr %	Etat brut de coulée	Etat corroyé à chaud
2 ^e série (grande pureté)	44,80	$\frac{3 \text{ à } 6}{400}$	$\frac{50 \text{ à } 150}{10.000}$
1 ^{re} série (pureté moyenne)	44,50	$\frac{100}{1.000}$	$\frac{200}{12.000}$

Le chiffre supérieur correspond au nombre de centres σ par cm², visibles après quelques heures de maintien à 750°C.

Le chiffre inférieur correspond au nombre moyen de grains α initiaux par cm².

De ce tableau, nous pouvons déduire les tendances suivantes :

α — Le nombre de centres σ par unité de surface est *plus élevé et plus régulier dans les alliages les moins purs* ; la comparaison portant soit sur les deux échantillons bruts de coulée ou sur les deux échantillons corroyés. Il en est de même du nombre de centres σ par rapport au nombre de grains α .

β — Le nombre de centres σ par unité de surface est *plus faible dans un alliage brut de coulée que dans un alliage corroyé de même pureté*. Par contre le nombre de centres σ par rapport au nombre de grains α semble peu influencé par la structure dans les alliages très purs.

* *

8° — Transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ à haute température.

L'existence des fissures venant compliquer l'observation du phénomène, nous étudierons d'abord le cas où elles n'interviennent pas. En effet, nous avons précédemment indiqué que si nous faisons suivre la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ par la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ sans refroidissement intermédiaire, nous pouvons obtenir finalement une phase α non fissurée.

Un alliage à 46,52 % at. de chrome, initialement à l'état α après 1 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau, est transformé en sigma par un maintien de 24 h à 750°C puis le four est porté à 950°C où l'échantillon est maintenu 1 h pour amener le retour complet à l'état α avant d'être refroidi lentement. La micrographie de la figure 72 représente cet échantillon où nous ne pouvons plus distinguer de fissure mais seulement dans les grains α une sous-structure irrégulière caractéristique des alliages venant de subir la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$.

En superposition avec le réseau des grains α actuel nous voyons les traces des grains α initiaux marqués par un pointillé dû à la première attaque micrographique effectuée sur l'état α initial. Cette possibilité de garder la trace des joints des grains α initiaux nous a servi aussi bien pour suivre la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ que pour la transformation que nous étudierons ici. Grâce à ce moyen, nous voyons qu'il n'y a aucune relation entre les deux réseaux α , et que les transformations successives $\alpha \rightarrow \sigma$ puis $\sigma \rightarrow \alpha$ ne permettent pas un affinage notable du grain α .

Si les précaution que nous venons d'indiquer ne sont pas prises c'est une phase σ très fissurée qui est portée à haute température pour subir la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$. Mais, comme la présence de ces fissures qui devraient arrêter la progression de la phase α ne semble pas gêner la transformation, nous sommes portés à penser qu'il existe un très grand nombre de germes α pour transformer tous les blocs indépendamment les uns des autres.

La micrographie de la figure 73 montre un échantillon à 46,52 % at. de chrome transformé entièrement en sigma après 20 h à 720°C et refroidi dans cet état. L'échantillon a ensuite été porté 1 heure à 950°C pour subir la transformation totale en phase α . Nous distinguons les nombreux grains α situés entre les fissures formées à l'état σ et non refermées par la suite. Remarquons que les joints des gros grains α franchissent les fissures qui sont probablement ici peu profondes et que ces gros grains présentent une sous-structure très marquée.

* *

B — Alliages pouvant présenter deux phases en équilibre stable.

Nous traiterons ici des alliages compris d'une part entre 20 % et 42 % at. de chrome et d'autre part entre 51 % et environ 70 % at. de chrome qui ne subissent qu'une transformation partielle en phase sigma dans toute l'échelle des températures où celle-ci peut se former (fig. 1).

Alors que dans le chapitre précédent nous avons étudié la transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$, « in situ », sans diffusion ni changement de composition visible, nous sommes maintenant en présence du cas général de décomposition au cours du refroidissement d'une solution solide homogène en deux phases de compositions différentes. La nouvelle phase σ , qui apparaît a une structure et une composition distincte de celle de la

solution solide α initiale. Il s'agit donc d'un phénomène de précipitation et il faut pour pouvoir l'observer que les diffusions aient le temps de s'effectuer ce qui nécessite, dans le cas présent, des maintiens assez prolongés à température convenable. La séparation se fait alors par croissance à partir de germes.

1° — Identification de la phase sigma.

Après des maintiens prolongés dans le domaine de décomposition de la solution solide, les échantillons initialement à l'état α présentent des précipités inter et intra-cristallins.

Nous avons effectué des examens par diffraction de rayons X sur les échantillons ainsi transformés et nous avons reconnu sur les diagrammes la présence des quelques raies les plus intenses du spectre de la phase sigma. Leur position nous a montré en outre que la phase sigma formée dans ces alliages est la même que celle obtenue par transformation totale des alliages voisins de la composition équiatomique. Sa formation dans les alliages riches en fer ou riches en chrome nécessitera une diffusion très importante des éléments, elle sera donc très lente à se précipiter.

Nous avons ensuite voulu vérifier sur nos échantillons micrographiques que les précipités que nous observons (fig. 74 et 83) correspondent bien à la phase sigma. Pour cela, nous avons fait effectuer des mesures de dureté à l'aide du microduremètre *Hanemann-Zeiss* de l'*IRSID*. A cause de la très petite dimension des précipités, ces mesures ont dû être effectuées sous très faible charge : 7,5 g. Les résultats sont groupés dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX

Microdureté sur deux alliages fer-chrome maintenus 100 h à 650°C
(dureté Vickers sous 7,5 g)

Composition atomique globale Cr %	32,80	58,75
Dureté initiale (sous 10 kg)	190	324
Centre des grains α	210	340
Bords des grains α	170	
Précipités σ	1040	900

Ces résultats qui donnent pour les précipités observés des duretés comparables à celles que nous avons mesurées dans les grains σ des alliages précédemment étudiés confirment l'identité des phases σ .

Dans le cas de l'alliage à 32,80 % at. Cr qui se présente à l'état α initial sous forme de très gros grains polygonaux (environ 1500 grains/cm²) nous voyons qu'au centre du grain la dureté n'a pratiquement pas changé au cours du maintien mais que dans la zone marginale elle subit une baisse correspondant à une diminution importante de la teneur en chrome — $\Delta_V = 170$ correspond à 26 % at. Cr — due à sa migration centrifuge vers les joints des grains. Cette hétérogénéité de composition est très clairement mise en évidence par l'attaque micrographique de la figure 74.

*

2° — Aspect micrographique.

L'existence simultanée de deux phases de composition très différentes simplifie la mise en évidence micrographique qui ne pose plus ici de problème particulier.

Les micrographies des figures 74 à 83 représentent deux échantillons l'un à 32,80 % at. Cr et l'autre 58,75 % at. Cr, maintenu à 650°C et partiellement transformés en phase σ .

a) *Teneur en chrome inférieure à 42 %.*

La micrographie de la *figure 74*, complétée par les suivantes nous montre que les germes σ sont les plus nombreux aux joints du réseau α en conformité avec les idées que nous avons développées pour les alliages voisins de la composition équiatomique. Mais ici les germes sont assez nombreux pour que l'on obtienne dans les joints α un réseau de grains σ soit continu soit en chapelet.

De plus, il n'est pas rare de voir au voisinage des joints α ayant déjà leur liseré de grains σ , l'apparition d'autres cristaux σ de formes variées : soit isolés, de forme polyédrique (voir *fig. 76*), sans direction privilégiée de grand développement ; soit avec développement plus étendu dans une direction de plans de la ferrite (*fig. 77*) mais sans jamais prendre la forme simple d lamelles.

Si le cristal α est petit, sigma se développe uniquement dans les joints de manière à peu près continue et forme un réseau entourée d'une zone déchromée tandis que le centre reste α riche en chrome, car la probabilité d'apparition des germes σ au centre est d'autant plus faible que le grain α est plus petit.

Par contre, si le cristal α est très grand, il existe en outre dans l'intérieur quelques centres d'apparition de sigma. Les grains σ se développent là aussi entourés d'une auréole appauvrie en chrome. Dans les zones exemptes de centre sigma, la phase α riche en chrome est conservée.

Les cristaux σ ainsi formés au centre des grains α ont des aspects très divers soit cristaux indépendants en amas informe (*fig. 78*) ; soit en rosette ou en chapelet (*fig. 79*) ; soit développés parallèlement dans une ou deux directions de plans cristallographiques de α (*fig. 80*) rappelant de très loin la structure de Wiedmanstätten ; soit enfin plus rarement en gros cristaux polyédriques.

b) *Teneur en chrome supérieure à 51 %.*

Ces alliages inforgeables ont été coulés en barreau et directement homogénéisés à haute température. Ils présentent de ce fait une structure dendrique. Les conditions de solidification et la teneur en chrome ont conduit, malgré le recuit, à des grains α plus petits que dans les alliages forgés et recuits à chrome inférieur à 42 % at.

Après transformation les grains σ sont toujours isolés soit en chapelet dans les joints α soit dispersés dans les grains α avec tendance à l'alignement. A fort grossissement la forme des cristaux σ est la même que dans les alliages à teneur en chrome inférieur à 42 % at.

c) *Conclusions.*

Nous voyons que dans tous ces alliages il existe un nombre relativement restreint de centres σ et qu'ils sont irrégulièrement répartis. Les cristaux σ se développent à partir de ces centres de manières très diverses mais leur nombre ne croît pas sensiblement avec le temps malgré des maintiens atteignant 200 h à 600 ou 650°C selon les teneurs en chrome.

De plus, pour les teneurs en chrome inférieures à 42 %, la formation d'une *auréole déchromée* autour des grains σ , avec un gradient de concentration qui diminue avec le temps, ralentit très fortement leur croissance alors que le centre des grains α n'est pas encore transformé. Ainsi la *faible germination* oblige à effectuer des maintiens en température extrêmement prolongés pour atteindre par diffusion l'équilibre des deux phases. Le nombre des centres σ est cependant plus élevé que dans le cas de la transformation « in situ » des alliages voisins de la composition équiatomique, car il y a toujours le développement presque continu de σ aux joints du réseau α .

III. — ANALYSE THERMIQUE A TEMPERATURES VARIABLES

L'exposé des chapitres III et IV qui porte sur les alliages de 42 à 51 % de Cr pouvant être amené à l'état σ seul, suit l'ordre logique des expériences, ordre indispensable à la compréhension des phénomènes. En effet, ce n'est qu'après l'étude thermomagnétique de ces alliages en cours de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ que l'on constate la fixité de la température de Curie de la phase α , donc celle de sa composition. Il est alors permis d'appliquer la loi des mélanges aux états $\alpha + \sigma$ donc de les étudier par dilatométrie. Cette étude à son tour donne la possibilité de définir les états intermédiaires métastables et de délimiter les domaines α et σ . Il est alors possible de suivre l'évolution isotherme de la transformation et ainsi de déterminer sa cinétique.

A — Thermomagnétométrie.

Après maintien dans le domaine σ , nous avons enregistré les cycles thermomagnétiques de nos alliages en cours de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$. Comme la phase σ n'est pas ferromagnétique nous n'observons que le point de Curie de la phase α et comme l'essai thermomagnétique est très sensible à la présence de phase ferromagnétique résiduelle nous l'avons employé en particulier à la détermination de la fin de transformation. Il faut alors prendre toutes les précautions pour que la formation d'oxyde ferromagnétique ne vienne pas masquer la présence des traces de phase α ; dans ce but, nous avons opéré avec des échantillons argentés électrolytiquement.

L'ensemble des résultats se retrouve sur la *figure 84* représentant la superposition des cycles thermomagnétiques successifs d'un échantillon à 46,52 % at. Cr dont l'état initial était désordonné bien recristallisé après recuit à 1100°C suivi d'un refroidissement rapide. Cet échantillon était maintenu à 750°C dans l'appareil lui-même.

Nous voyons que la température de Curie de la phase α s'abaisse d'abord de celle de α_0 (obtenu au cours d'un premier cycle thermomagnétique de contrôle) à celle qui correspond au degré d'ordre dépendant des conditions de l'essai puis y reste *rigoureusement constante* pendant la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$. De plus, la courbe thermomagnétique reste toujours anguleuse à l'aplomb du point de Curie sans jamais s'étaler.

D'autres essais isothermes effectués dans un four indépendant par paliers successifs avec analyse thermomagnétique entre chacun d'eux conduisent aux mêmes résultats. On en conclue que la *composition globale* de la phase α n'est pas modifiée par l'apparition de σ et que celle-ci n'introduit pas d'*hétérogénéité de composition*.

Comme la quantité de phase α ferromagnétique diminue avec le temps de maintien dans le domaine de stabilité de σ , la déviation de l'échantillon dans le champ magnétique diminue au cours des cycles successifs effectués au thermomagnétomètre sans démontage intermédiaire. C'est un moyen commode d'avoir une valeur approchée du taux de transformation et par suite de sa vitesse. C'est ce que montre la *figure 86* déduite des courbes enregistrées des *figures 84* et *85*. On voit l'accroissement considérable de la vitesse de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ résultant de l'écrouissage à froid.

En conclusion, la constance du point de Curie révèle l'absence de variation de composition de la phase α , phénomène confirmé par la microsonde électronique Castaing comme nous l'avons vu plus haut. Ceci permet d'appliquer la loi des mélanges pour connaître les proportions des phases α et σ par la connaissance d'une propriété spécifique ne dépendant que de la masse et non de la répartition, ce qui est le cas de la dilatation.

* *

B — Dilatométrie différentielle.

Nous avons vu à propos des propriétés de la phase sigma que celle-ci est plus dense que la phase α de même composition qui lui donne naissance. Au cours d'un essai dilatométrique nous verrons donc la phase σ apparaître par contraction.

Les essais préliminaires nous ont montré cependant que cet écart de volume spécifique allait en diminuant quand la température s'élève et ceci nous a conduit à employer un dilatomètre optique à haute sensibilité (coefficient d'amplification des dilatations $K_2 = 600$) pour suivre la transformation à chaud.

La courbe dilatométrique différentielle d'une éprouvette à 49,68 % at. Cr à l'état α a été donnée à la figure 17, lors de l'étude de la transformation $\alpha_o \rightleftharpoons \alpha_d$ de ces alliages.

1° — Courbes dilatométriques des pseudo-équilibres.

Nous désignons ainsi les structures constituées par la juxtaposition des phases α et σ dont les variations de dilatation en fonction de la température peuvent être étudiées au cours de cycles thermiques suffisamment rapides (250°C/h) pour que le rapport des phases ne soit pas modifié de manière appréciable. Ceci est possible en raison de la lenteur de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ dans tout l'intervalle de température considéré ($t < 800^\circ\text{C}$).

Ainsi, les courbes dilatométriques des états $\alpha + \sigma$ se déduisent de la courbe de l'état α initial de façon progressive en fonction du taux de transformation.

Nous donnons à la figure 87 une telle courbe $\alpha + \sigma$ pour un alliage à 46,52 % Cr après 21 h à 720°C et nous avons groupé sur le diagramme de la figure 95 un faisceau de ces courbes depuis la courbe de l'état α jusqu'à celle de l'état σ .

A propos des courbes des états $\alpha + \sigma$, il convient de remarquer que l'anomalie de la transformation $\alpha_d \rightleftharpoons \alpha_o$, visible autour de 500°C, va en diminuant comme la quantité de phase α et qu'il apparaît alors un coude de plus en plus accentué autour de 570°C.

De plus, pour les échantillons riches en phase σ , où la phase α est alors réduite en îlots dont la surface de contact est grande par rapport au volume comme nous le voyons sur la micrographie de la figure 66, nous observons une contraction irréversible à la température de la transformation $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$ (fig. 88). Nous pensons que la mobilité des atomes qui résulte de cette transformation permet aussi la transformation rapide de la phase α résiduelle en phase σ .

Lorsque la transformation est entièrement achevée, la courbe dilatométrique de l'état σ se présente comme sur la figure 89. Les courbes d'échauffement et de refroidissement coïncident presque et présentent vers 570°C un coude étalé mais cependant très prononcé qui peut correspondre à une transformation de seconde espèce (56). Celle-ci pourrait être due au passage par échauffement à un état moins ordonné où certaines positions atomiques du motif seraient occupées indifféremment par des atomes de fer ou de chrome.

Dans le cas des échantillons entièrement σ , la présence de fissures provoque des expansions aléatoires qui font que les cycles successifs ne se superposent pas mais se juxtaposent comme nous le voyons sur la figure 90 pour les trois premiers des douze cycles successifs que nous avons effectués sur une même éprouvette.

2° — Cycles accompagnés de transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$.

Nous avons interrompu les cycles chauffage-refroidissement par des paliers isothermes au lieu de décrire des cycles infiniment lents à température maximum variable. En partant de l'une ou de l'autre des deux phases nous pouvons obtenir quatre types de cycles avec transformations dont tous les autres peuvent se déduire :

1° — $\alpha \rightarrow \sigma$ (fig. 91). Etat initial α obtenu par maintien à 1100°C et refroidissement à l'eau. Chauffage progressif à l'état α , palier isotherme à 740°C de 20 h pour avoir la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ avec contraction puis refroidissement à l'état σ . Au cours de ce refroidissement trop rapide des fissures se sont formées dans σ marquées chacune par un décrochement de la courbe dilatométrique.

2° — $\alpha \rightarrow \sigma \rightarrow \alpha$ (fig. 92). Même état initial α que précédemment. Chauffage progressif à l'état α , palier isotherme à 750°C de 24 h pour former σ et poursuite du chauffage à plus haute température d'abord à l'état σ puis avec transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ et enfin à l'état α seul ; refroidissement rapide à l'état α .

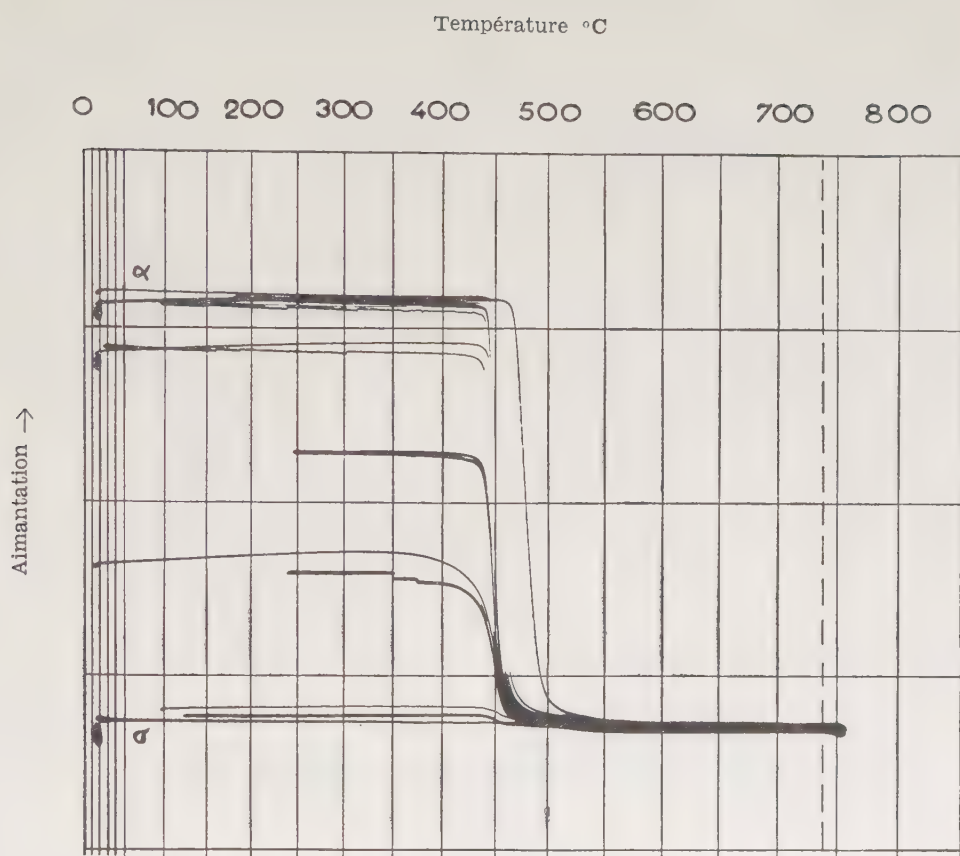


Fig. 84. — Cycles thermomagnétiques successifs avec transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ à 750°C alliage à 46,52 % at. Cr, état initial recuit. (Superposition de sept cycles).

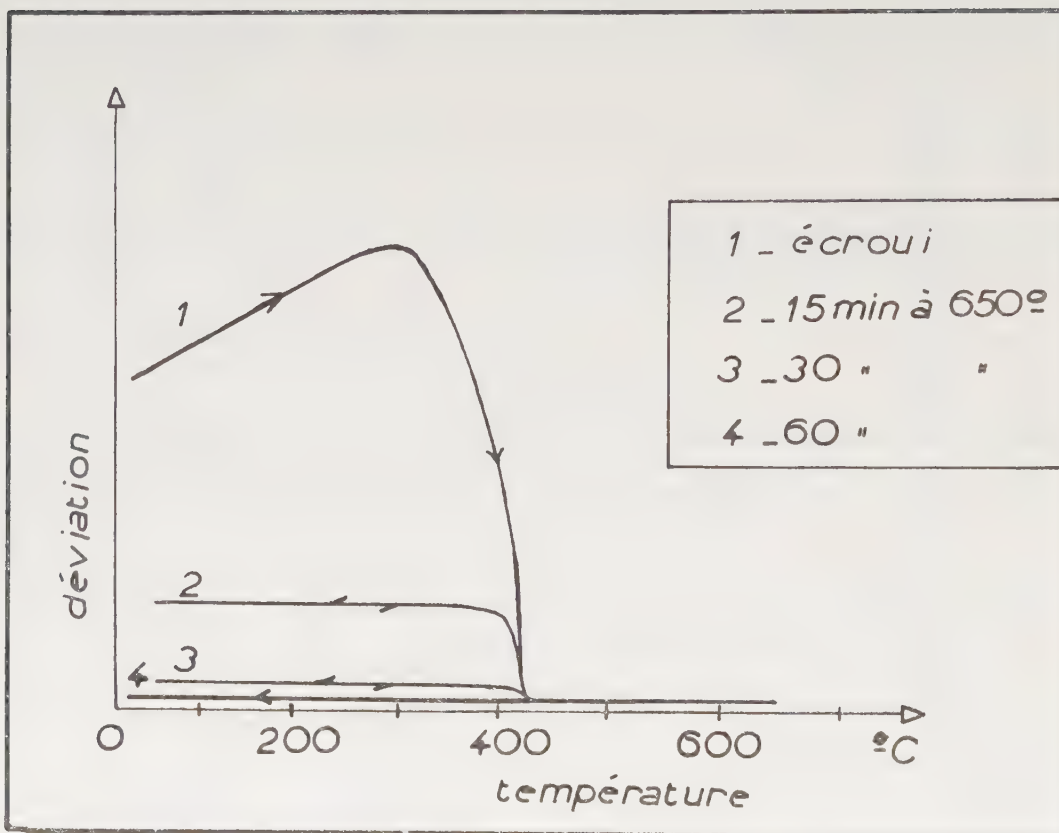


Fig. 85. — Cycles thermomagnétiques successifs avec transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ à 650°C, alliage à 46,52 % at. Cr, état initial écroui (laminage à froid de 90 %).

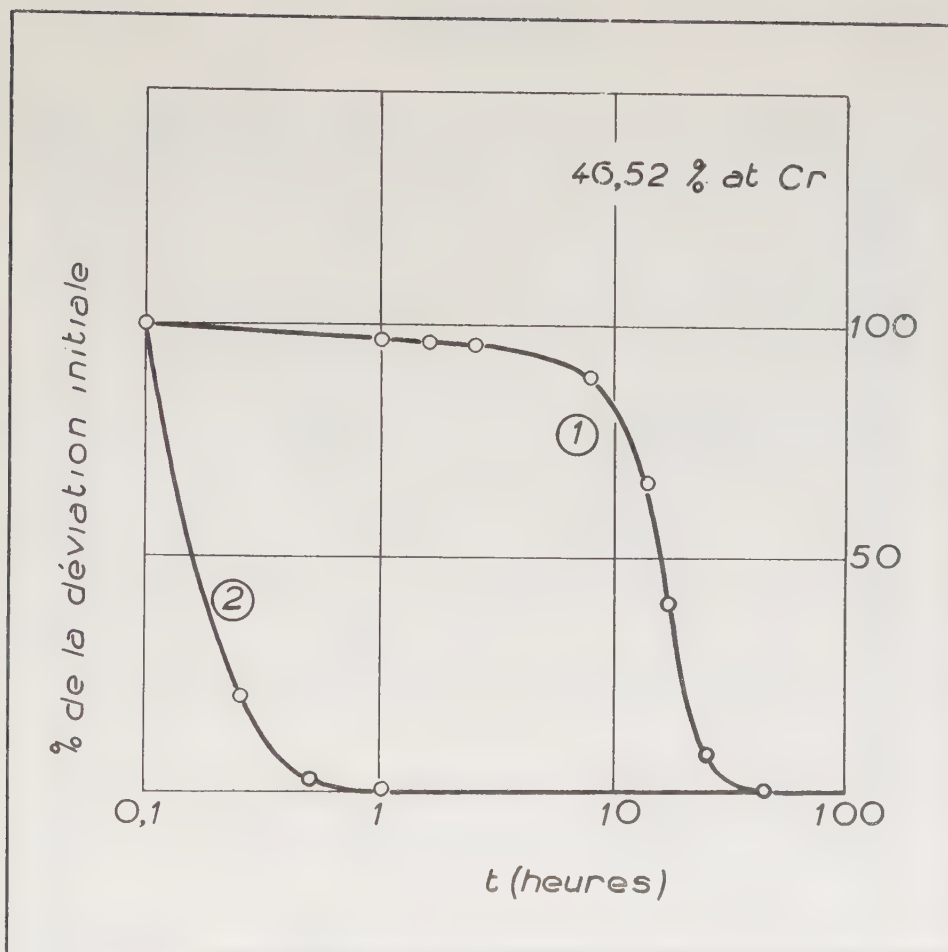


Fig. 86. — Comparaison des vitesses de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ par thermomagnétométrie entre un échantillon recuit (1) et un échantillon écroui (2) (alliage à 46,52 % at. Cr).

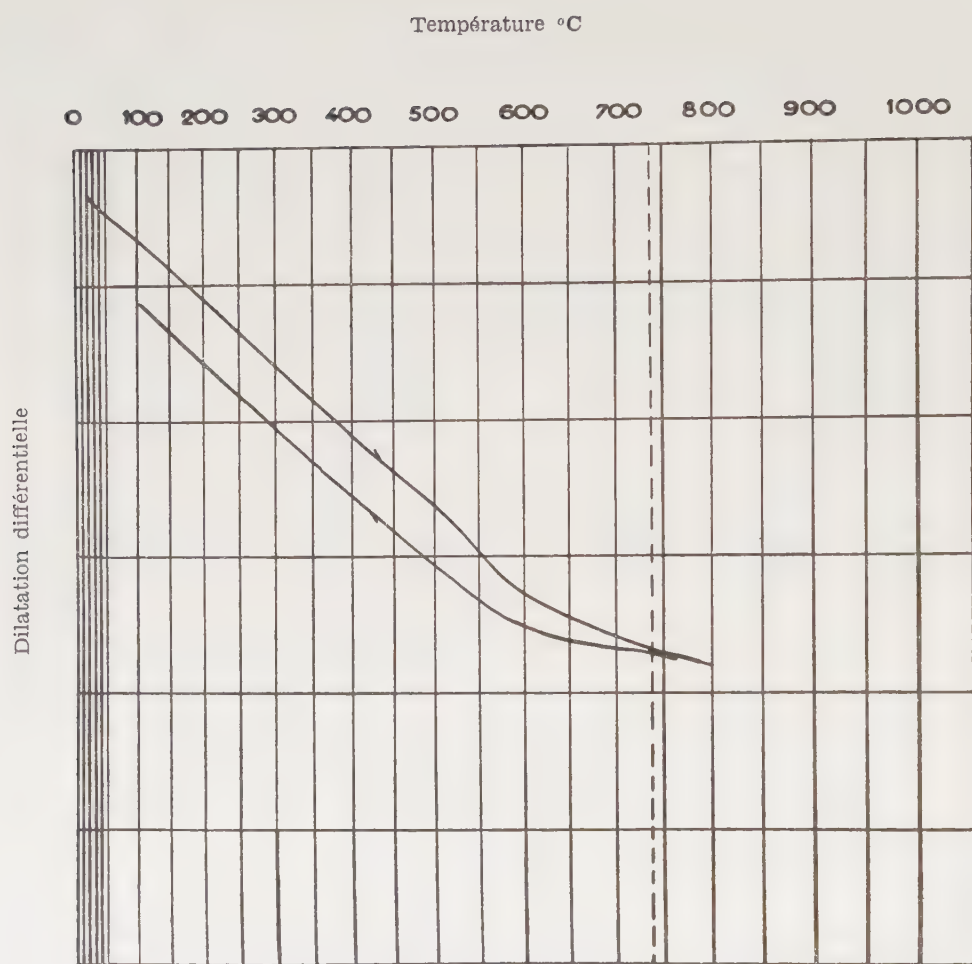


Fig. 87. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 46,52 % at. C
à l'état $\alpha + \sigma$.

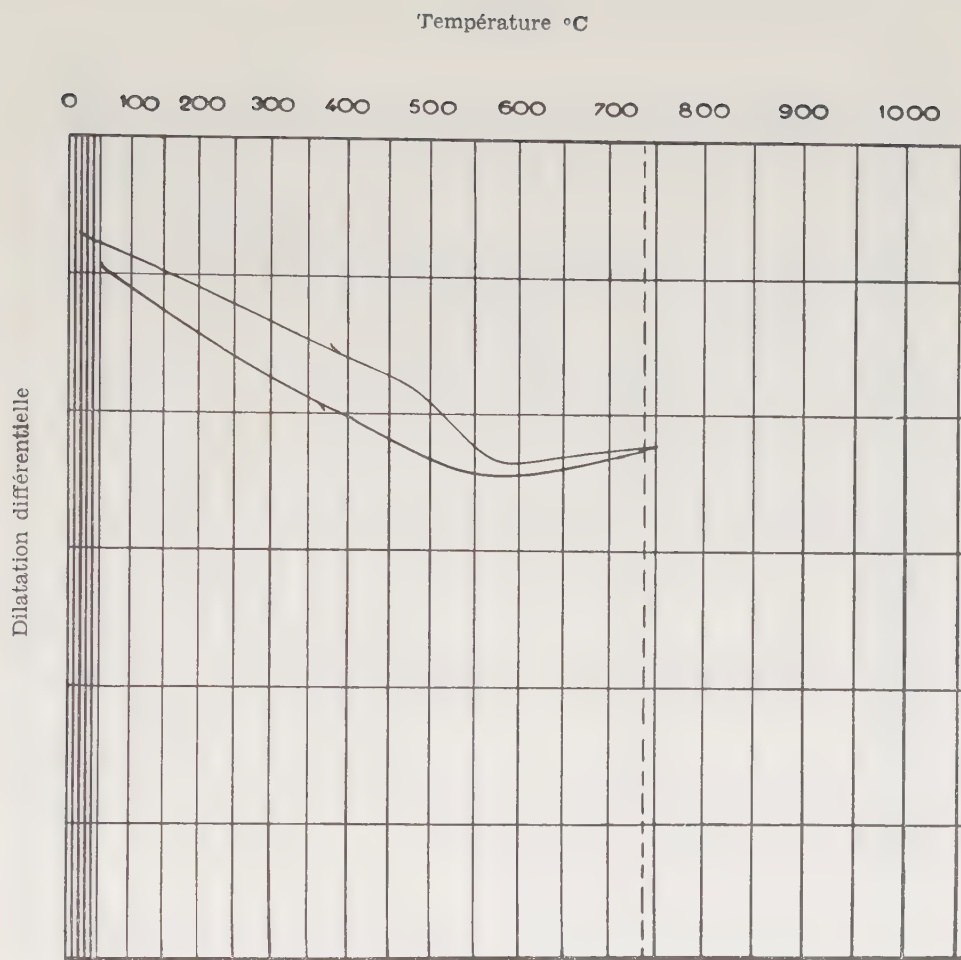


Fig. 88. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 50,6 % at. Cr presque'entièrement transformé en σ qui montre la disparition de la phase α résiduelle entre 500 et 600°C.

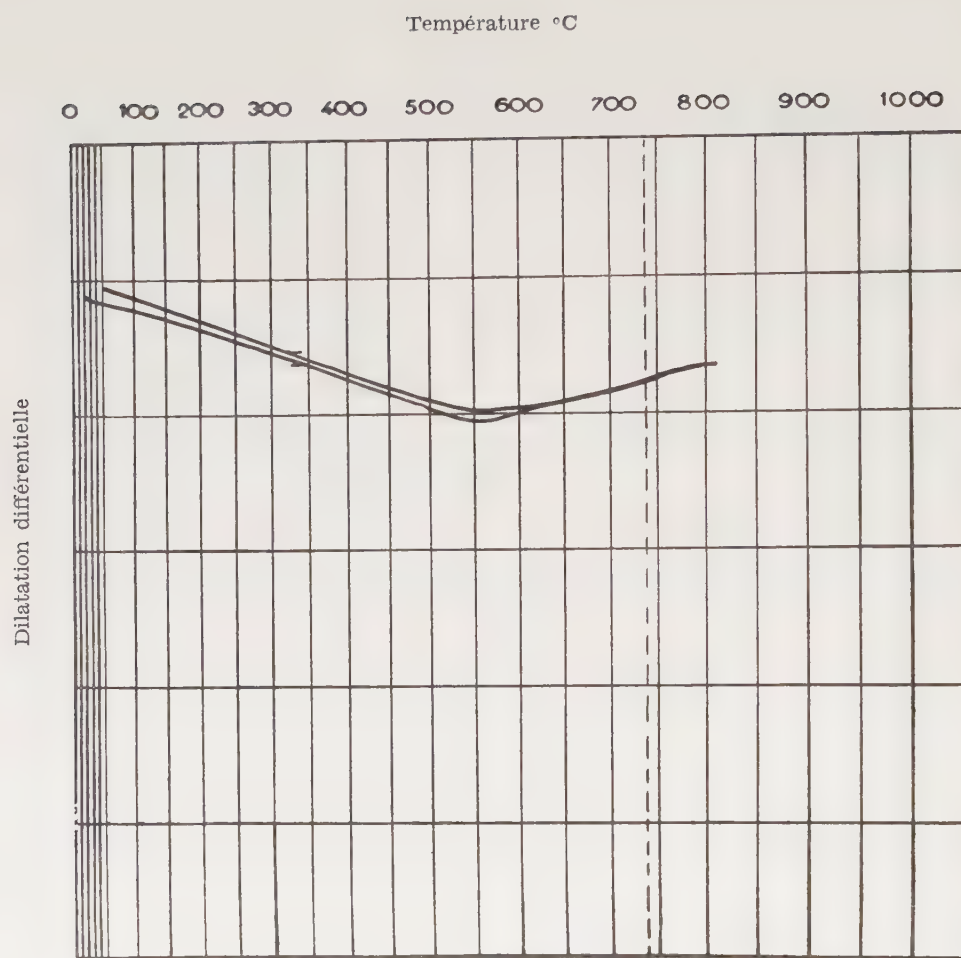


Fig. 89. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 46,52 % at. Cr
à l'état σ

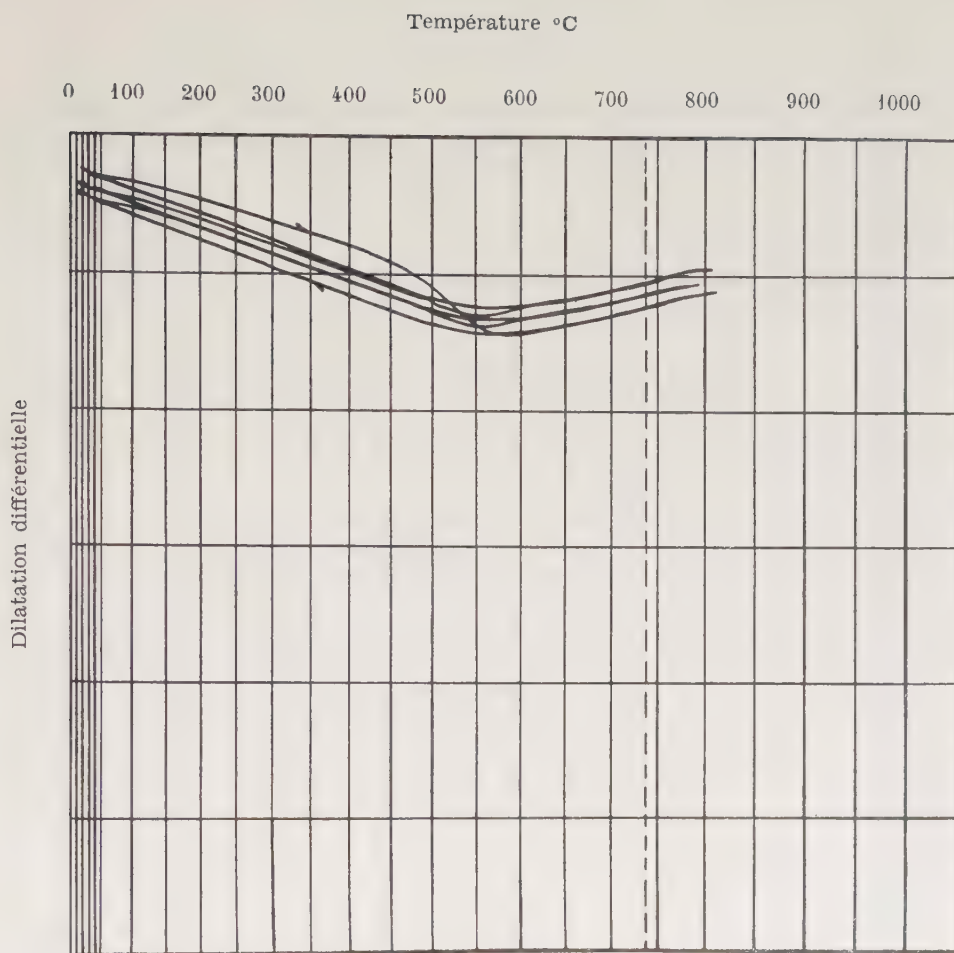


Fig. 90. — Cycles dilatométriques successifs d'un échantillon à 46,52 % at. Cr à l'état σ .

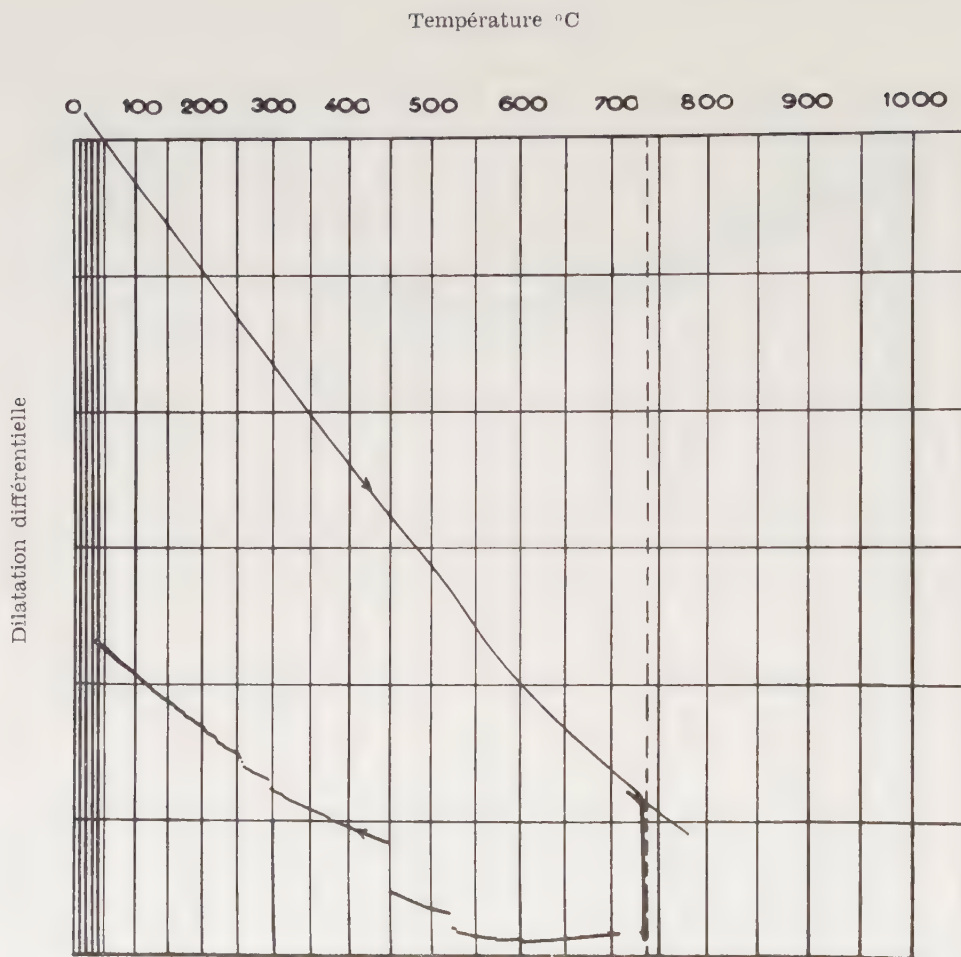


Fig. 91. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 46,52 % at. Cr avec transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

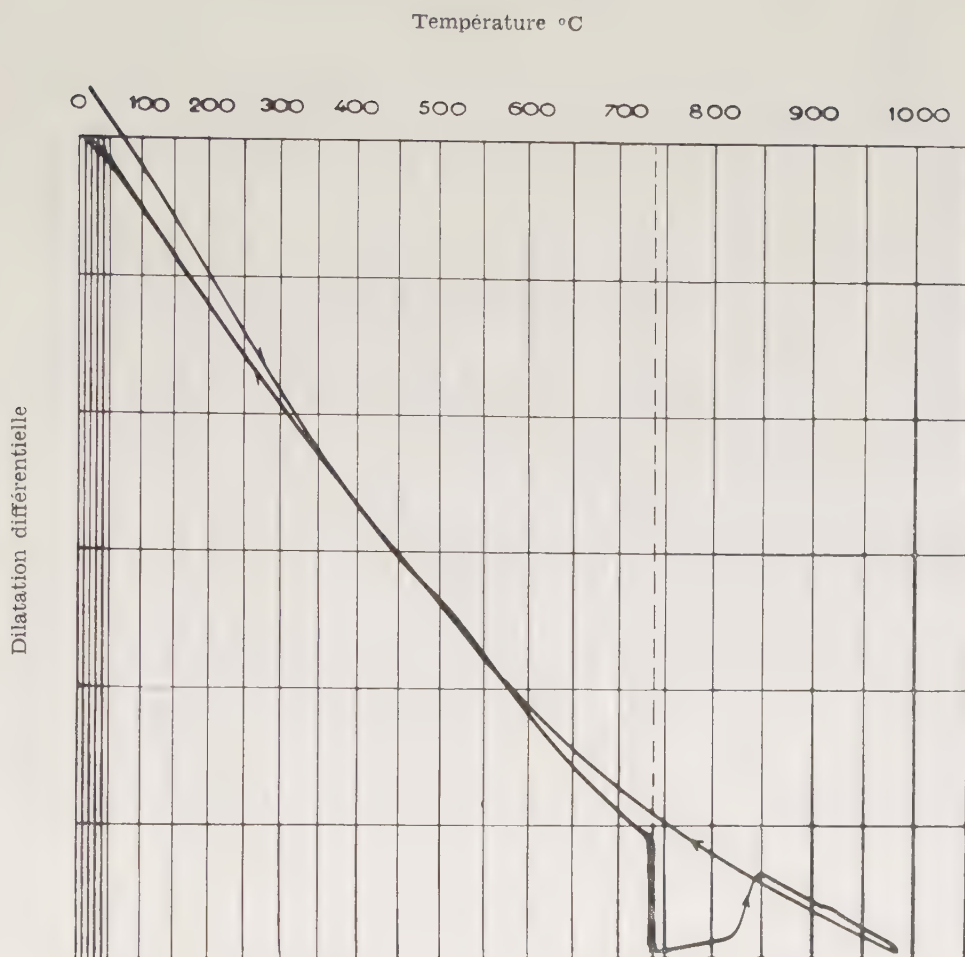


Fig. 92. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 46,52 % at. Cr
avec transformations $\alpha \rightarrow \sigma$ et $\sigma \rightarrow \alpha$.

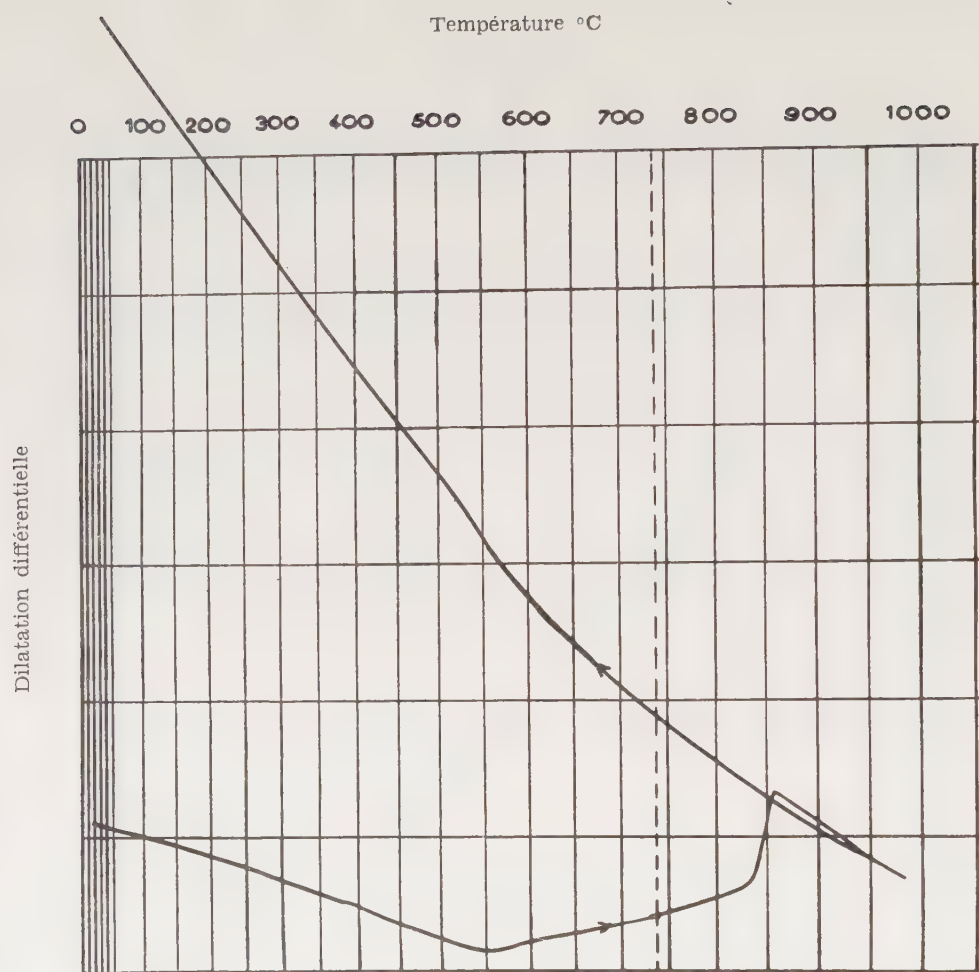


Fig. 93. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 46,52 % at. Cr avec transformation $\sigma \rightarrow \alpha$.

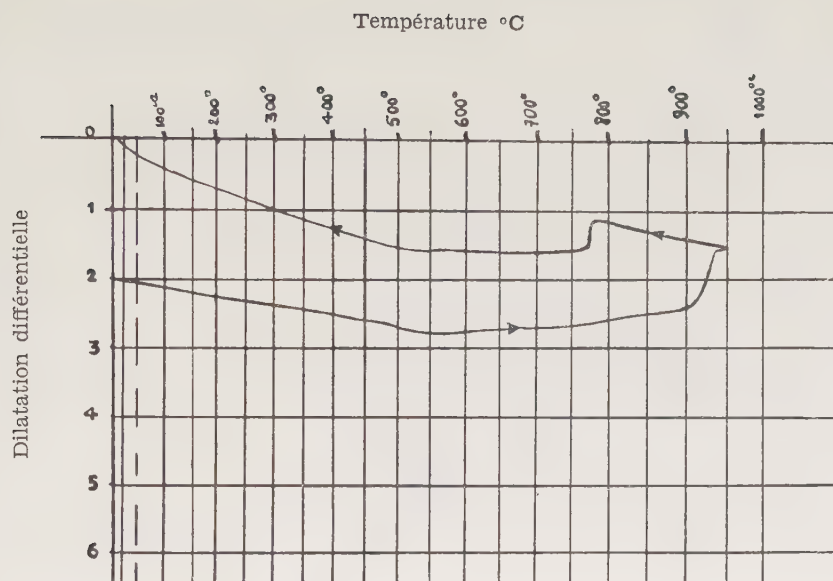


Fig. 94. — Courbe dilatométrique différentielle d'un échantillon à 50,6 % at. Cr avec transformations $\sigma \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \sigma$.

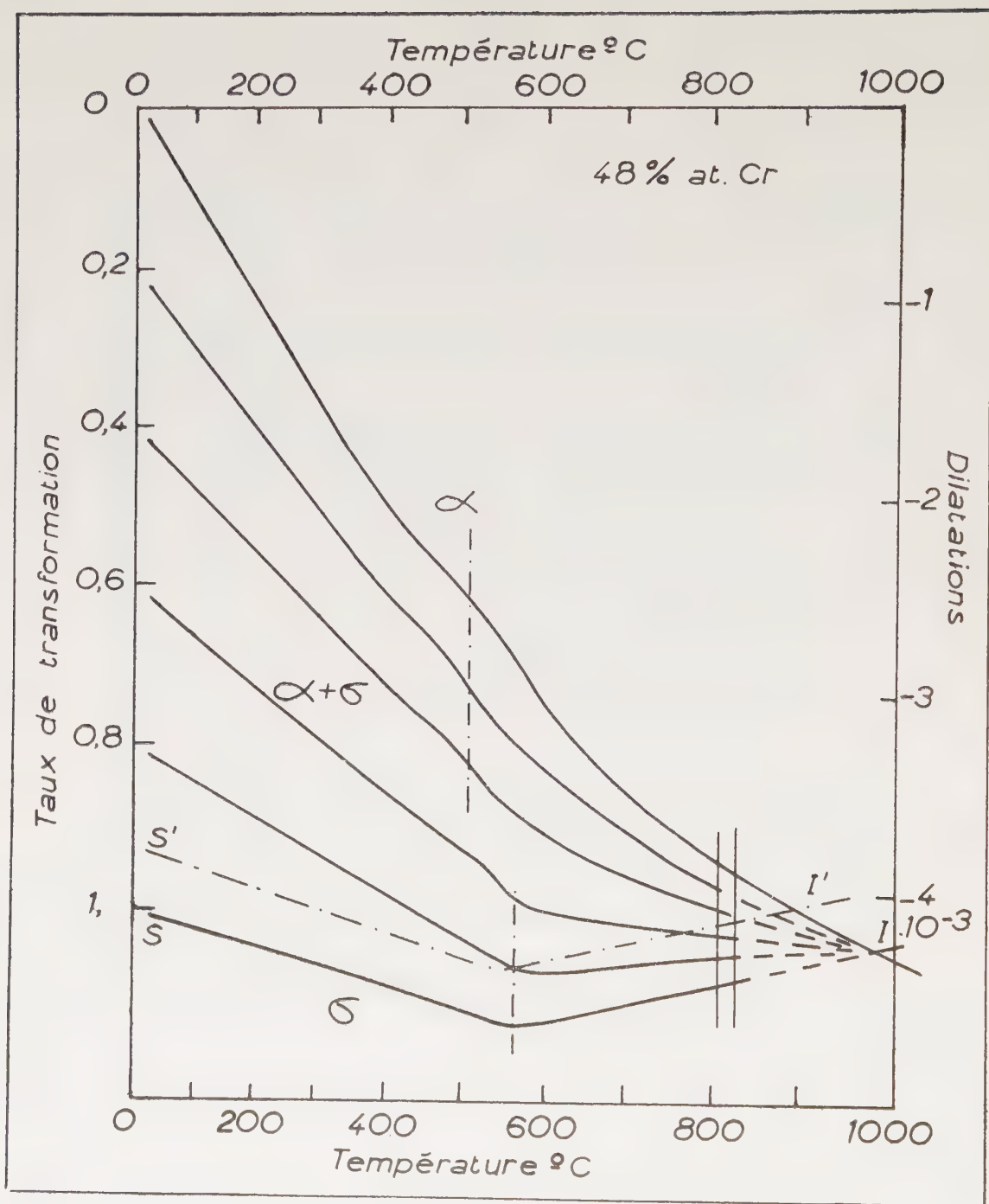


Fig. 95. — Diagramme dilatation - température d'un alliage à 48 % at. Cr.

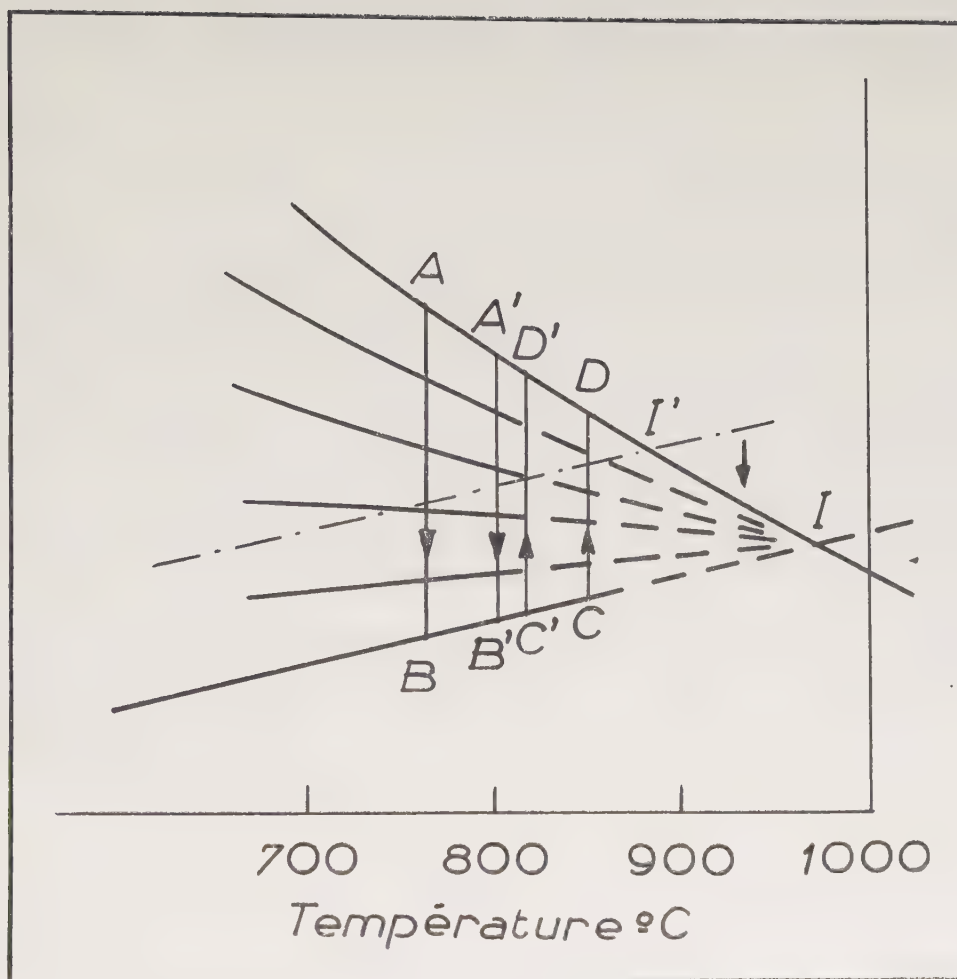


Fig. 96. — Diagramme dilatation - température d'un alliage à 48 % at. Cr
(agrandissement de la région située à haute température).

3° — $\sigma \rightarrow \alpha$ (fig. 93). Etat initial obtenu par maintien prolongé à 750°C puis refroidissement. Chauffage à l'état σ puis transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ et poursuite du chauffage à l'état α . Refroidissement rapide à l'état α .

4° — $\sigma \rightarrow \alpha \rightarrow \sigma$ (fig. 94). Etat initial σ comme précédemment. Chauffage à l'état σ puis transformation $\sigma \rightarrow \alpha$. Refroidissement d'abord à l'état α puis palier isotherme de 36 h à 775°C pour provoquer la transformation inverse $\alpha \rightarrow \sigma$, poursuite de refroidissement à l'état σ .

L'ensemble de cette analyse thermique portant aussi bien sur les mélanges $\alpha + \sigma$ métastables que sur les cycles avec transformation totales permet le tracé du diagramme dilatation-température.

••

C — Diagramme dilatation-température.

Pour construire ce diagramme nous avons combiné les essais dilatométriques isothermes dont il sera question plus loin et les essais dilatométriques différentiels à température variable et que nous venons de voir.

Nous avons d'abord mesuré dans un microdilatomètre isotherme la contraction correspondant à la transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$ d'un alliage à 48 % Cr maintenu à 750°C.

Nous avons ensuite placé successivement dans ce dilatomètre plusieurs éprouvettes du même alliage à la même température jusqu'à obtenir des contractions de 20 %, 40 %, 60 % et 80 % de la contraction totale. En appliquant la loi des mélanges nous en avons conclu que nos éprouvettes contenaient les mêmes proportions de la phase σ .

Après refroidissement très lent pour éviter la formation de fissure nous avons porté ces éprouvettes dans le dilatomètre différentiel à étalon de pyros et les courbes de chauffage obtenues à 250°C/h sont représentées par la figure 95.

Pour obtenir un diagramme dilatométrique précis il a fallu apporter une correction tenant compte des fissures. Lors de la fin de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ au microdilatomètre isotherme les criques qui se développent à ce moment se traduisent par de petits décrochements du spot sur le tambour enregistreur. Pour avoir la contraction vraie due à la transformation nous ajoutons la somme de ces petits décrochements à la contraction apparente de transformation. Enfin pour que l'éprouvette soit aussi saine que possible le refroidissement consécutif est très lent. Quant au réchauffage au dilatomètre différentiel usuel il ne provoque aucune crique.

Le diagramme est formé de courbes dilatométriques différentielles, c'est-à-dire que la température est portée en abscisse et la dilatation par rapport au pyros en ordonnée (ces alliages sont moins dilatables que le pyros).

Nous avons gradué l'axe vertical gauche en taux de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, ce qui permet de placer l'origine de la courbe dilatométrique correspondant à un taux de transformation donné. Les essais ont été conduits suffisamment rapidement pour que ce taux ne varie pas au cours du tracé des courbes représentées. Seules les courbes SB' et D'I correspondent à des états stables.

Ce diagramme permet de connaître le taux de transformation d'un échantillon une fois que l'on a obtenu sa courbe dilatométrique et il donne l'amplitude de la variation de longueur accompagnant la transformation à chaque température.

Nous avons cherché à déterminer par dilatométrie, pour nos divers alliages, la limite supérieure du domaine de stabilité de σ et en particulier la température critique à l'aplomb du maximum. En raison de la lenteur et des aléas des transformations, la composition exacte de ce maximum reste imprécise entre 45 % et 50 % en atomes de chrome et la température limite est donnée par une fourchette ; ainsi pour l'alliage à 48 % at. Cr, la plus haute température de la transformation dans le sens $\alpha \rightarrow \sigma$ est 805°C et la plus basse température de la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ est 820°C.

La transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ est suffisamment lente pour que les courbes d'échauffement puissent être poursuivies sans changement sensible des proportions des phases jusqu'à 900°C. Nous pouvons donc extrapoler ces

courbes et définir vers 975°C le point I pour lequel le changement de phase $\sigma \rightarrow \alpha$ se produit sans variation de volume spécifique et au-delà duquel la variation a lieu en sens inverse (*fig. 95*).

Après transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$, les courbes d'échauffement de σ se situent en pratique à un niveau compris entre SI et S'I' et peuvent ne pas présenter de variation de volume lors de la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ pour une température inférieure à celle de I, l'écart pouvant atteindre 120°C pour I'. Ceci provient de ce que la dilatation $\sigma \rightarrow \alpha$ est plus ou moins compensée par la fermeture des fissures formées à chaud dont les plus fines peuvent entièrement disparaître. Si on chauffe rapidement un tel échantillon au-dessus de la température du point I' on observe la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ par contraction apparente.

Dans le domaine de température au-dessus de 800°C les phénomènes réels seront complètement masqués par la fermeture des fissures. La courbe S'I' tracée sur le diagramme est d'ailleurs la plus éloignée de SI que nous ayons observée et elle provient d'une expérience où l'éprouvette était très fissurée.

Sur cette figure, il est possible de superposer une courbe dilatométrique quelconque en faisant coïncider avec le diagramme les courbes de début de chauffage et de fin de refroidissement. On peut alors en déduire le rapport des phases α et σ dans l'état initial et dans l'état final, ainsi que l'évolution au cours du cycle ; il faut évidemment faire la correction éventuelle de criques.

On peut obtenir selon les cycles des courbes d'allures très différentes dont nous avons donné quelques exemples aux *figures 91 à 94*. Elles s'interprètent facilement grâce aux lois suivantes :

1° — A partir de l'état σ stable à froid, le chauffage donne facilement la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ lorsque la température est suffisamment élevée.

2° — A partir de l'état α stable à chaud, une trempe conserve la phase α métastable à froid tandis qu'un refroidissement lent ou un palier prolongé en-dessous de 800°C permet d'obtenir σ .

3° — A partir de l'état α métastable, le chauffage à température modérée ne donnera la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ que s'il est suffisamment lent ou accompagné d'un palier prolongé.

4° — A partir de l'état α métastable un chauffage rapide permet de sortir du domaine d'instabilité sans avoir fait apparaître σ .

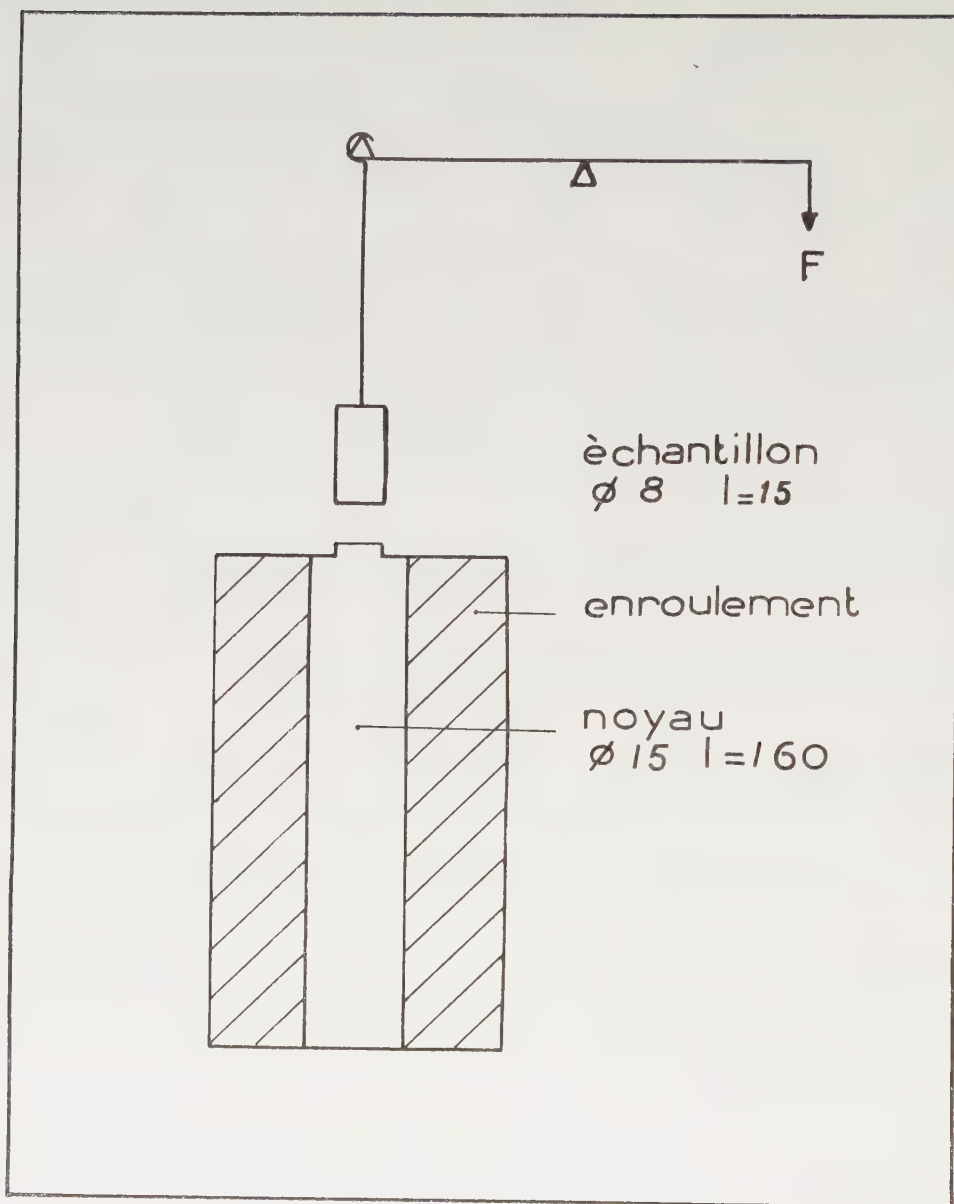


Fig. 97. — Schéma de principe de la balance magnétique (cotes en millimètres).

IV. — ETUDE ISOTHERME ET CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION

A — Choix des méthodes expérimentales.

Ainsi qu'il résulte des caractères généraux de la transformation que nous avons indiqués dans les chapitres précédents, il est nécessaire pour faire une étude quantitative d'employer des méthodes intéressant l'ensemble d'une éprouvette de masse suffisante, comme la magnétométrie et la dilatométrie.

Par thermomagnétisme, si l'on cherchait à effectuer la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ à une température inférieure à celle du point de Curie de la phase α pour mesurer le rapport des phases d'après la variation des propriétés magnétiques, la transformation nécessiterait des durées de maintien considérables. Pour garder des temps raisonnables, nous avons opéré à plus haute température, de manière discontinue en ramenant l'éprouvette à la température ambiante pour effectuer la mesure magnétique ; mais les crises développées par le refroidissement de la phase σ faussent l'évaluation quantitative en introduisant une erreur, pour laquelle nous ne pouvons pas apporter de corrections. Nous nous sommes bornés alors à la mesure de la force d'arrachement, indication qui permet de suivre la disparition progressive de la phase α au cours de la transformation, dont la fin est décelée avec précision.

Par dilatométrie isotherme, il est par contre possible de suivre à chaud la formation de σ . La faible variation de longueur d'éprouvette qu'entraîne cette transformation dans le domaine de température où celle-ci est suffisamment rapide pour être étudiée, 600 à 800°C, a nécessité l'emploi d'un microdilatomètre isotherme Chévenard à amplification encore plus grande ($K = 1200$). Nous avons indiqué au chapitre précédent que cette méthode permettait d'effectuer la correction de longueur due aux fissures formées à chaud dans la phase σ et ainsi d'obtenir la valeur exacte de la contraction et sa variation en fonction du temps.

Sur ce dernier point, vitesse de transformation, nous avons obtenu une dispersion considérable des résultats d'un échantillon à l'autre. Maintenant que nous connaissons le caractère aléatoire de la germination nous comprenons qu'il se traduit par une vitesse de croissance propre à chaque échantillon fonction autant des conditions initiales (qui déterminent le nombre de germes) que de la température (qui conditionne la vitesse de croissance). En fait la germination se développant très faiblement avec le temps de maintien, nous mesurons effectivement la vitesse globale de croissance des germes initiaux de σ : elle dépend évidemment de leur nombre et de leur répartition.

C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu nous contenter d'un seul échantillon à chaque température mais que nous avons dû faire un grand nombre d'essais pour obtenir une valeur moyenne de la vitesse de transformation.

■

B — Mesure de la force magnétique d'arrachement.

1° — Méthode.

Nous avons employé cette méthode simple et rapide pour dégrossir le problème mais étant donné ce que nous avons vu sur la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ nous comprenons qu'elle nous donne des résultats très acceptables.

Cette mesure se fait à l'aide d'une balance qui permet de connaître la force d'arrachement d'un cylindre échantillon ($d = 8$ mm, $h = 15$ mm) au contact d'un électro-aimant à noyau de fer doux cylindrique ($d = 15$ mm, $h = 160$ mm) dont le champ a été calculé pour approcher de la saturation des échantillons à l'état α totalement ferromagnétique (fig. 97).

Avant chaque mesure, l'échantillon est accolé à l'électro-aimant et le sens du courant dans l'enroulement est inversé six fois de suite pour stabiliser le cycle d'aimantation puis on mesure la force d'arrachement pour une valeur constante du champ. L'échantillon est alors retourné bout pour bout et une seconde mesure est effectuée de la même façon.

Par simple pesée, on suit la disparition de la phase α par la diminution de la force d'arrachement et on obtient ainsi une évaluation approximative du taux de transformation.

La mesure du taux réel de transformation est évidemment beaucoup plus difficile à obtenir, mais

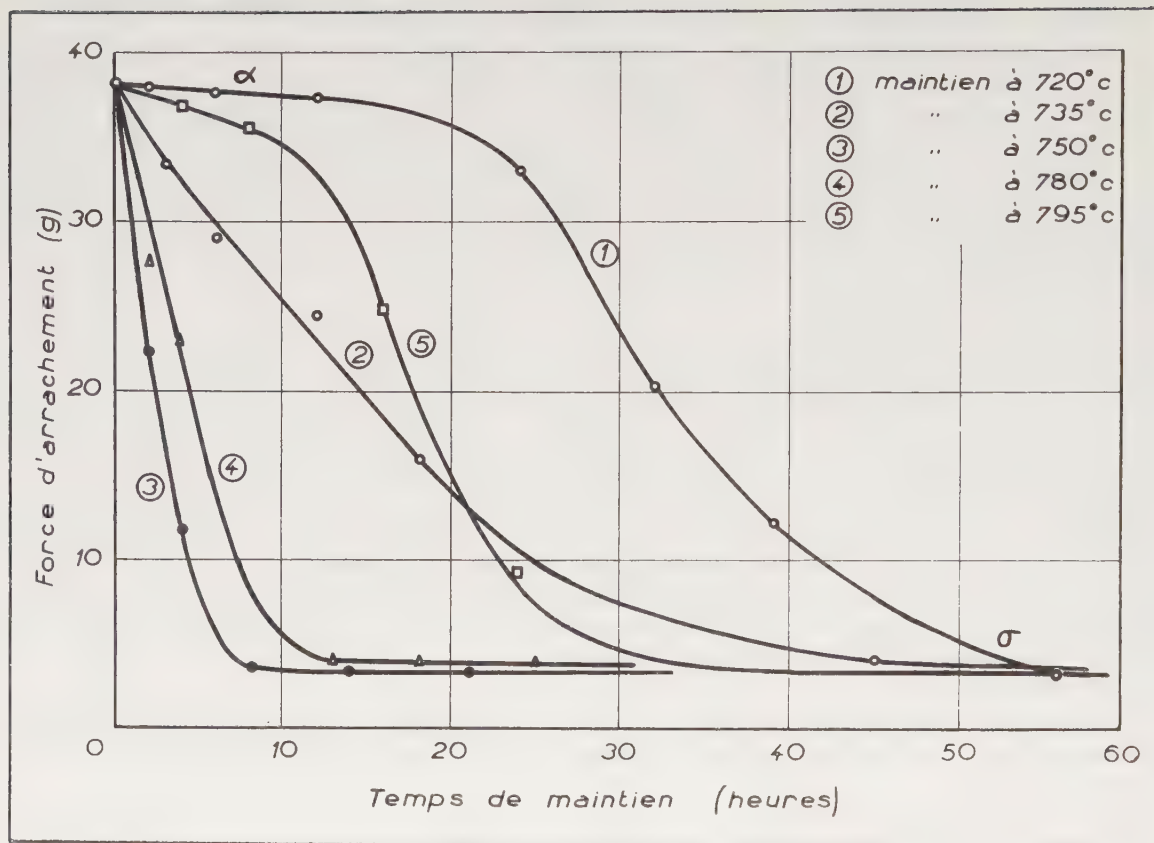


Fig. 98. — Variation de la force d'arrachement avec le temps de maintien à différentes températures de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, alliage à 46,52 % at. Cr. (Un échantillon totalement transformé, non ferromagnétique, correspond à une force de 2,5 g d'après les constantes de l'appareil : poids de l'équipage).

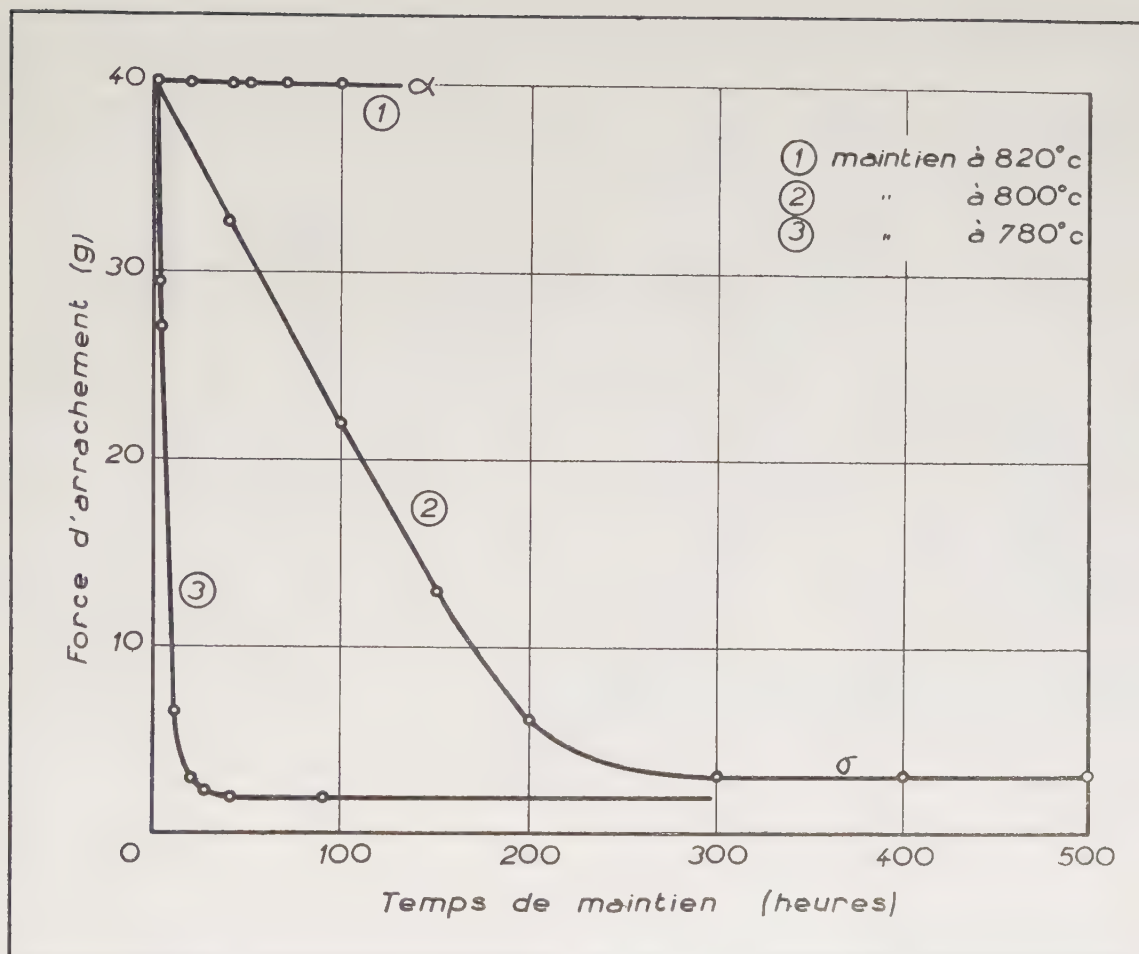


Fig. 99. — Variation de la force d'arrachement avec le temps de maintien à différentes températures d'un alliage à 49,68 % at. Cr.

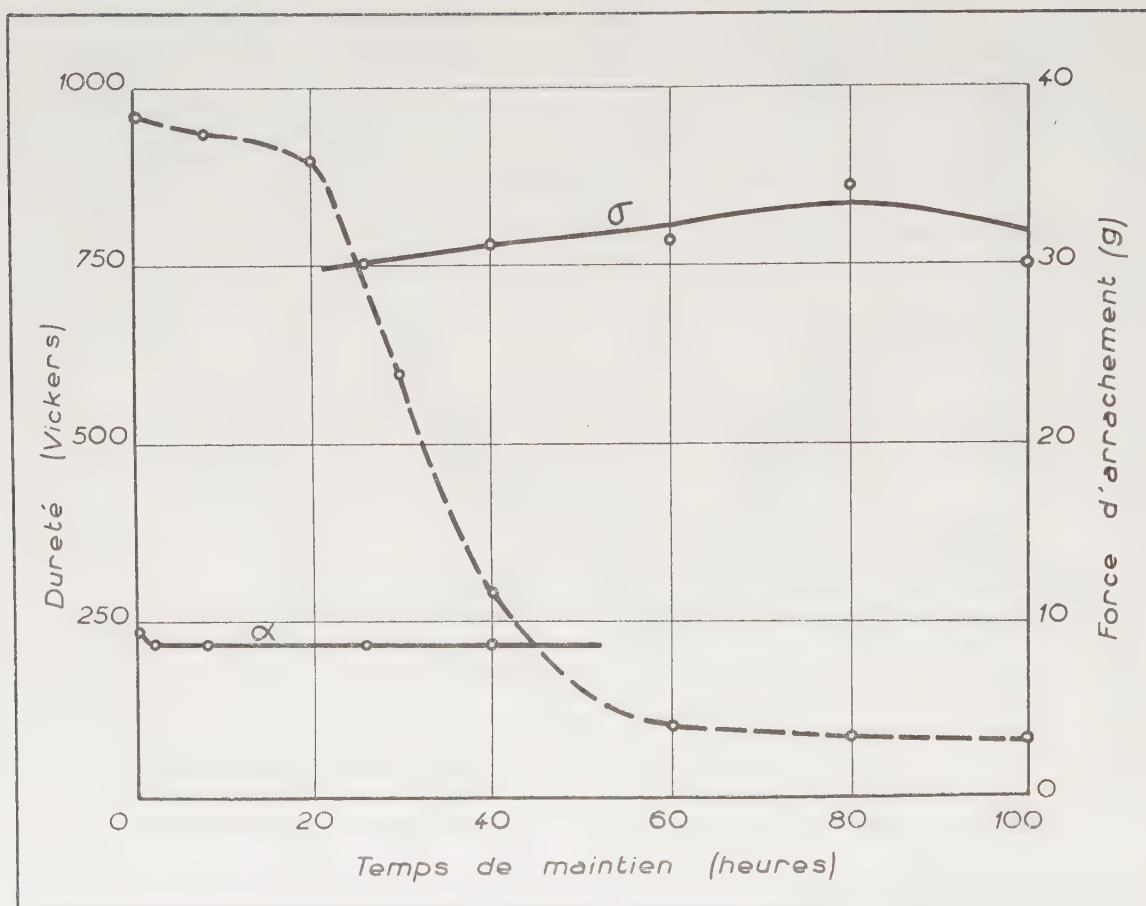


Fig. 100. — Courbes de dureté d'un alliage à 46,52 % at. Cr en fonction du temps de maintien à 700°C
(En trait interrompu, force d'arrachement magnétique du même échantillon).

sachant que dans le cas de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ nous n'avions jamais une *répartition homogène* des phases ferro et non ferromagnétique, le calcul n'apporterait qu'une précision illusoire.

Nous avons donné précédemment (*tableau VIII* et *fig. 10*) les résultats des essais effectués sur tous nos alliages à l'état α .

Cette balance construite par J. Dedieu a été décrite dans sa thèse (47).

2° — Résultats des mesures.

Chaque face de l'éprouvette donne en général une force d'arrachement légèrement différente de celle de l'autre face en raison de l'hétérogénéité de la répartition de σ et ceci se reproduit dans le même sens après chaque maintien isotherme. Nous obtenons ainsi une courbe pour chaque face et sur nos *figures 98* et *99* nous avons tracé la courbe moyenne de chaque paire.

D'une part, la méthode est assez sensible pour voir que le ferromagnétisme décroît dès le premier cycle de chauffage, même de courte durée (2 h). Il n'y a donc pas de *période d'incubation*.

D'autre part, les courbes obtenues sur différents échantillons peuvent se classer en deux catégories :

a) La vitesse de transformation qui est lente au début, s'accélère et passe par un maximum au voisinage de la demi-transformation puis décroît jusqu'à la fin. Ceci est l'allure habituelle de la vitesse globale de cristallisation isotherme des polycristaux qui varie comme la surface libre de croissance.

b) La vitesse est sensiblement constante durant la presque totalité de la transformation ce qui est le cas d'une croissance par tranches parallèles selon un axe de propagation.

La vitesse moyenne de transformation telle qu'elle résulte des mesures représentées sur les courbes des *figures 98* et *99* est faible à 800°C, température peu inférieure à la température d'équilibre (805-815°C), elle croît quand la température s'abaisse et elle passe par un maximum très accusé vers 750°C puis elle diminue quand la température continue à s'abaisser conformément aux courbes de Tammann.

Quant à la différence d'allure des courbes donnant la diminution de la force d'arrachement en fonction du temps de traitement nous l'attribuons à une différence dans le nombre et la répartition des germes σ . Celle-ci peut provenir du mode de préparation de ces échantillons cylindriques et en particulier du découpage, du marquage et du polissage qui peuvent provoquer dans certains cas une accumulation de centres de cristallisation σ sur l'une des bases.

Ces difficultés expérimentales n'ont été découvertes que vers la fin de cette étude de sorte que si les expériences étaient à reprendre elles seraient conduites avec une technique plus évoluée et en particulier l'influence de l'écroissage superficiel pourrait être éliminé par un décapage chimique tel que tronçonnage et chariotage électrolytique. Nous verrons que les précautions prises à la suite de ces résultats nous ont permis de conduire l'étude dilatométrique sans être gênés par de telles irrégularités.

**

C — Contrôle par mesure de la dureté.

Sur les cylindres utilisés pour la mesure de la force d'arrachement nous avons pu effectuer simultanément des mesures de dureté ainsi d'ailleurs que des analyses cristallographiques et des micrographies.

La mesure de dureté est ponctuelle et elle nécessite dans le cas présent un grand nombre de points pour renseigner sur le rapport des phases en présence, mais elle est toujours limitée par l'hétérogénéité de leur répartition.

En général, nous avons obtenu par mesure de dureté deux courbes par échantillon (*fig. 100*). L'une représente la dureté de la phase α initiale qui, au début du chauffage, subit une légère baisse par suite de la relaxation des contraintes résiduelles de trempe, puis reste rigoureusement constante au cours de la transformation. Seul le nombre probable de points correspondant à la dureté α diminue dans le temps pour s'annuler vers la fin de transformation.

Après un certain temps de maintien apparaissent des points ayant la dureté de σ et le nombre probable de ces points augmente avec le taux de transformation. Quant à la valeur de la dureté de σ nous avons noté en général une augmentation avec le temps de maintien (de 750 à 900 et même 1050 Vickers) puis lorsque

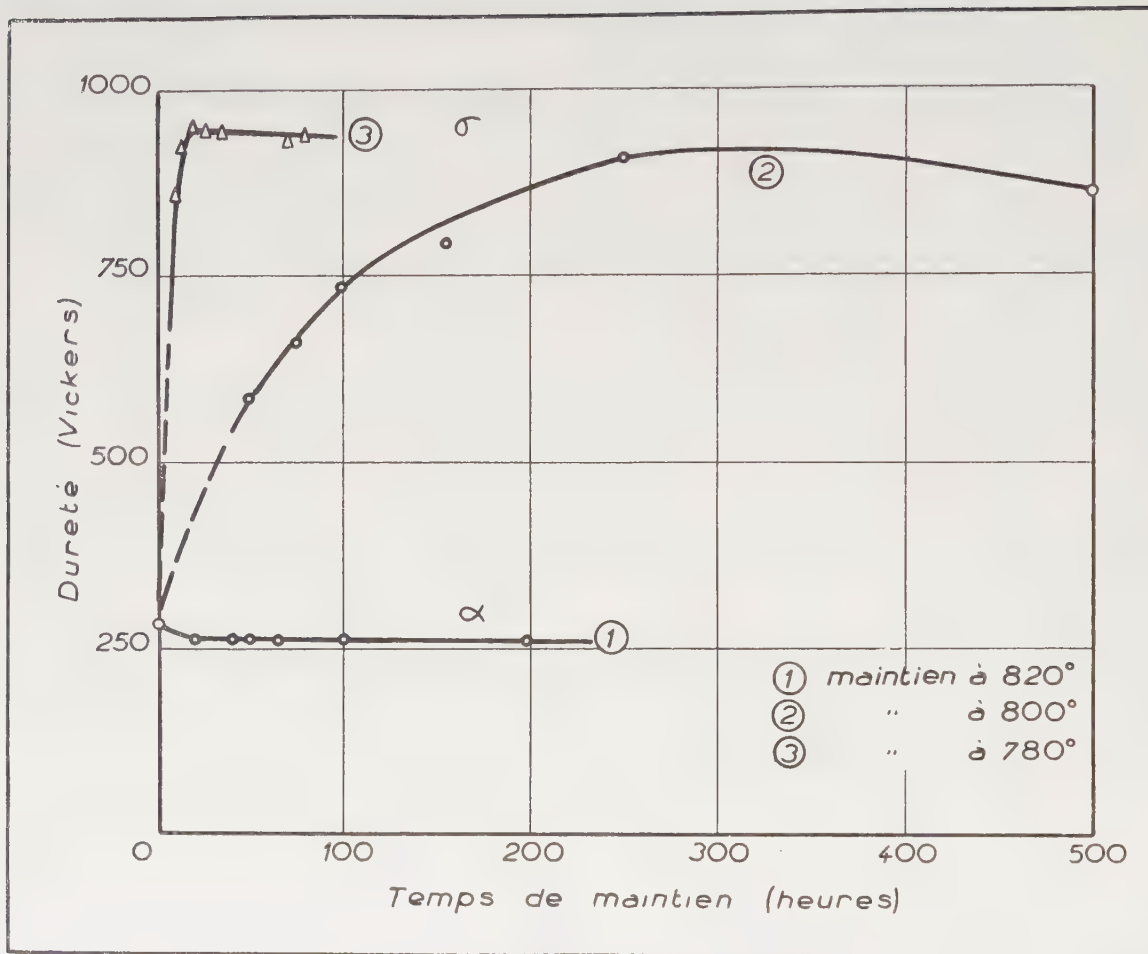


Fig. 101. — Variation de la dureté d'un alliage à 49,68 % at. Cr. avec le temps de maintien isotherme.

la transformation est très avancée, une baisse régulière qui peut être très importante (600 Vickers) et qu'il faut probablement attribuer à la formation des fissures.

Dans quelques cas (*fig. 101*) nous avons obtenu une courbe continue qui partant de la dureté α initiale croît progressivement avec le taux de transformation pour atteindre les valeurs habituelles de la dureté de σ . Nous supposons que dans ces quelques cas le nombre des germes était beaucoup plus important que d'habitude de telle sorte que la dureté donnait une valeur moyenne. C'est ainsi que les courbes de variation de dureté en fonction des temps de maintien isotherme de la *figure 101* sont en parfaite harmonie avec les courbes de force d'arrachement magnétique de la *figure 99*.

Examinons maintenant, pour terminer, ce qui se passe à plus haute température ; si un échantillon trempé à 1200°C est réchauffé à 820°C puisqu'il reste dans le domaine de stabilité de la phase α sa dureté ne présente qu'une légère baisse initiale due au relâchement des contraintes banales (*fig. 101*). Si l'état initial est la phase σ , on constate, par exemple à 850°C, la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$, rapide et on retrouve la dureté de α .

*
**

D — Dilatométrie isotherme.

1° — Méthode expérimentale et allure des courbes.

Le microdilatomètre isotherme Chévenard a grande amplification ($K = 1200$) que nous avons utilisé dans ces essais est équipé avec deux miroirs pour l'enregistrement photographique. Le premier de ces miroirs est solidaire d'une éprouvette en pyros et suit les variations de température ; le second est relié à l'échantillon et permet d'enregistrer sur un tambour tournant les variations de longueur en fonction du temps. Un signal lumineux permet d'inscrire des tops horaires sous les deux courbes.

L'éprouvette, qui a été maintenue à 1100°C et trempée à l'eau pour être à l'état α , est montée dans le dilatomètre puis coiffée du four préalablement réglé à température constante. Nous observons alors une contraction qui correspond à la formation de sigma. Cette variation de longueur commence dès le début du maintien, c'est-à-dire qu'il n'y a *pas de période d'incubation* visible pour la transformation.

Les courbes dilatométriques isothermes en fonction du temps indiquent que la vitesse de transformation qui est d'abord faible, s'accélère, passe par un maximum pour le taux de demi-transformation puis se ralentit vers la fin. Le maximum de la vitesse est d'autant plus accusé que la transformation totale est rapide ; pour les transformations très lentes, la vitesse ne varie que très faiblement pendant toute la durée de l'opération.

Lorsque la transformation est assez avancée, on voit apparaître sur l'enregistrement des gradins qui correspondent à la dilatation brusque due à l'ouverture d'une fissure (voir *figure 102*). Il est possible d'effectuer la correction de longueur due à ces criques en additionnant la hauteur des décrochements et ainsi on obtient la contraction réelle de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$. Si l'apparition de ces criques est un phénomène absolument imprévisible, il semble toutefois que leur nombre est d'autant plus élevé que la vitesse de transformation est plus grande ; au cours des transformations les plus lentes, soit vers 600°C, soit vers 800°C, il ne se forme pratiquement pas de fissures à chaud.

2° — Amplitude de la contraction $\alpha \rightarrow \sigma$.

a) Amplitude en fonction de la température.

Nous avons reporté sur la *figure 103* et le *tableau XX* l'amplitude de la contraction $\alpha \rightarrow \sigma$ pour un alliage à 46,52 % at. Cr de 600 à 800°C. Nous constatons sa diminution quand la température s'élève et ceci confirme en sens et en dimension la partie correspondante du diagramme dilatation-température donné au chapitre précédent (*fig. 95*).

Il n'est pas possible de tracer par dilatométrie isotherme une telle courbe pour la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ qui est masquée par la fermeture des fissures. Nous pouvons cependant connaître la valeur de la dilatation correspondante à partir du diagramme de la *figure 95*.

TABLEAU XX

Dilatométrie isotherme $\alpha \rightarrow \sigma$ (alliage à 46,52 % at. Cr)

Température de maintien	Contraction maximum lue Δl	Δl — moyen l	Temps de demi-transformation
°C	mm	10^{-4}	h
600	72 - 48	10/10.000	300 - 400
650	47 - 56	8,8/10.000	30 - 43
700	43 - 45 - 48	7,5/10.000	18 - 12 - 11
720	52	7,1/10.000	24
750	35 - 34 - 40	5,8/10.000	9 - 6 - 4
775	31	5/10.000	16
780	33 - 31	5/10.000	5 - 6
790	28	4,7/10.000	35
800	25	4,5/10.000	150
820	0		pas de transformation

b) Amplitude en fonction de la teneur en chrome.

Nous avons figuré sur le diagramme de la *figure 104* les contractions obtenues avec divers alliages à différentes températures de transformation : 700, 750, 780°C.

On obtient trois droites à peu près parallèles et faiblement inclinées ce qui indique une variation de volume très légèrement plus grande pour les alliages les plus riches en chrome (50 % at.). Comme la densité des alliages fer-chrome à l'état α diminue notablement de 42 % à 51 % at. Cr (*fig. 7*), on en conclue une variation parallèle de la densité de la phase σ .

3° — Vitesse de transformation.

a) Transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

En règle générale, c'est pour la demi-transformation que la mesure de la vitesse de réaction est la plus sensible ; a fortiori en est-il ainsi dans notre cas particulier où la détermination de la fin de la transformation est entachée d'erreurs par suite de la formation de criques. Aussi, nous avons porté sur la *figure 105* les temps de demi-transformation et caractérisé la vitesse moyenne de transformation par l'inverse de ce temps.

Les courbes données se rapportent à l'alliage à 46,52 at. Cr mais nous avons également étudié toute la série de nos alliages entre 42,9 % et 50,6 % at. Cr qui donnent des résultats analogues à la dispersion près qui est très notable et qui provient de très grandes différences entre le nombre des germes d'un échantillon à l'autre. Ces variations sont telles qu'elles masquent complètement les faibles différences de cinétique qui seraient attribuables au seul effet de la composition.

Ces courbes montrent que la vitesse de transformation très faible à la température limite supérieure de formation de sigma, croît quand la température baisse et passe par un maximum vers 760-750°C pour décroître ensuite très rapidement. Cette vitesse n'est plus sensible au-dessous de 600°C à moins de faire intervenir initialement un écrouissage à froid très important.

Dans ce dernier cas, écrouissage à froid initial, on augmente dans des proportions considérables la vitesse de transformation vers les basses températures. Nous avons vu dans l'étude de la germination que ceci était dû essentiellement à l'accroissement du nombre des centres initiaux de cristallisation σ . Aussi, quand la température s'élève, la recristallisation qui intervient dans les grains diminue les germes σ possibles (défauts du réseau) et la vitesse de transformation des échantillons écrouis se rapproche de plus en plus de celle des échantillons recuits.

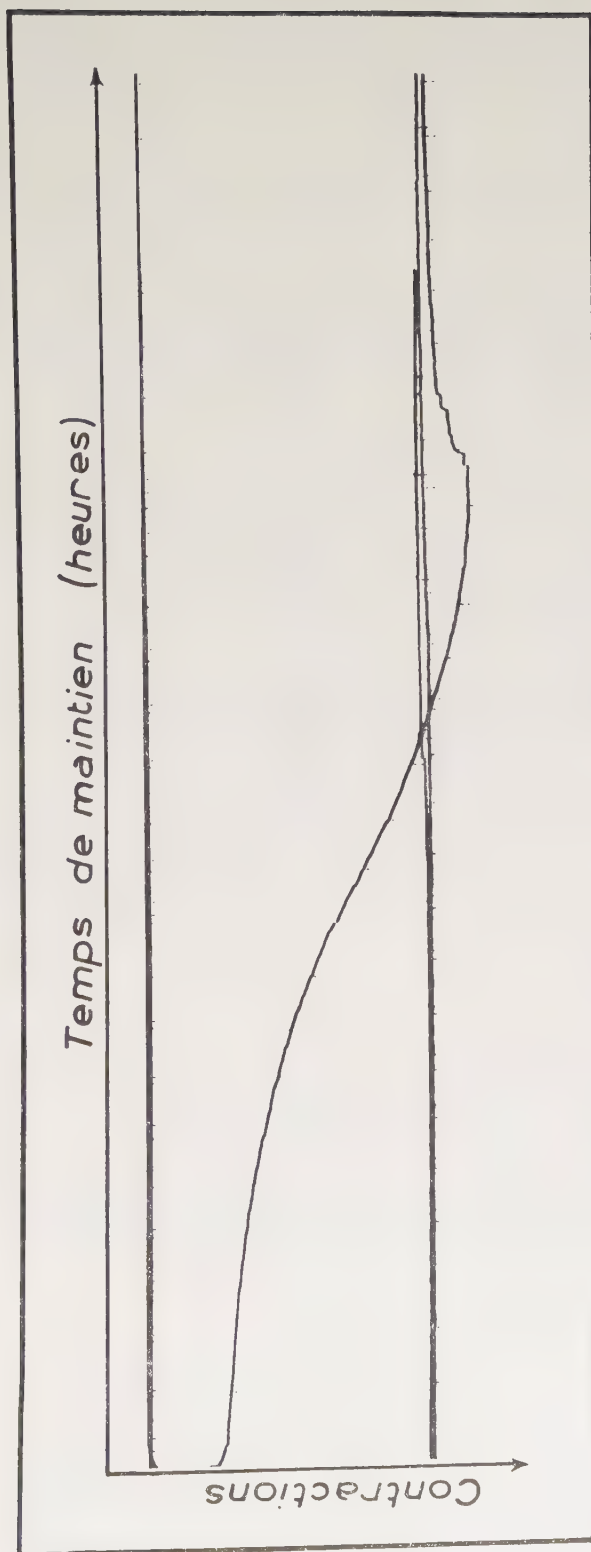


Fig. 102. — Reproduction (échelle 2/3) d'une courbe dilatométrique isotherme (750°C) d'un alliage à 46,52 % at. Cr, montrant l'allure de la contraction accompagnant la transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$.

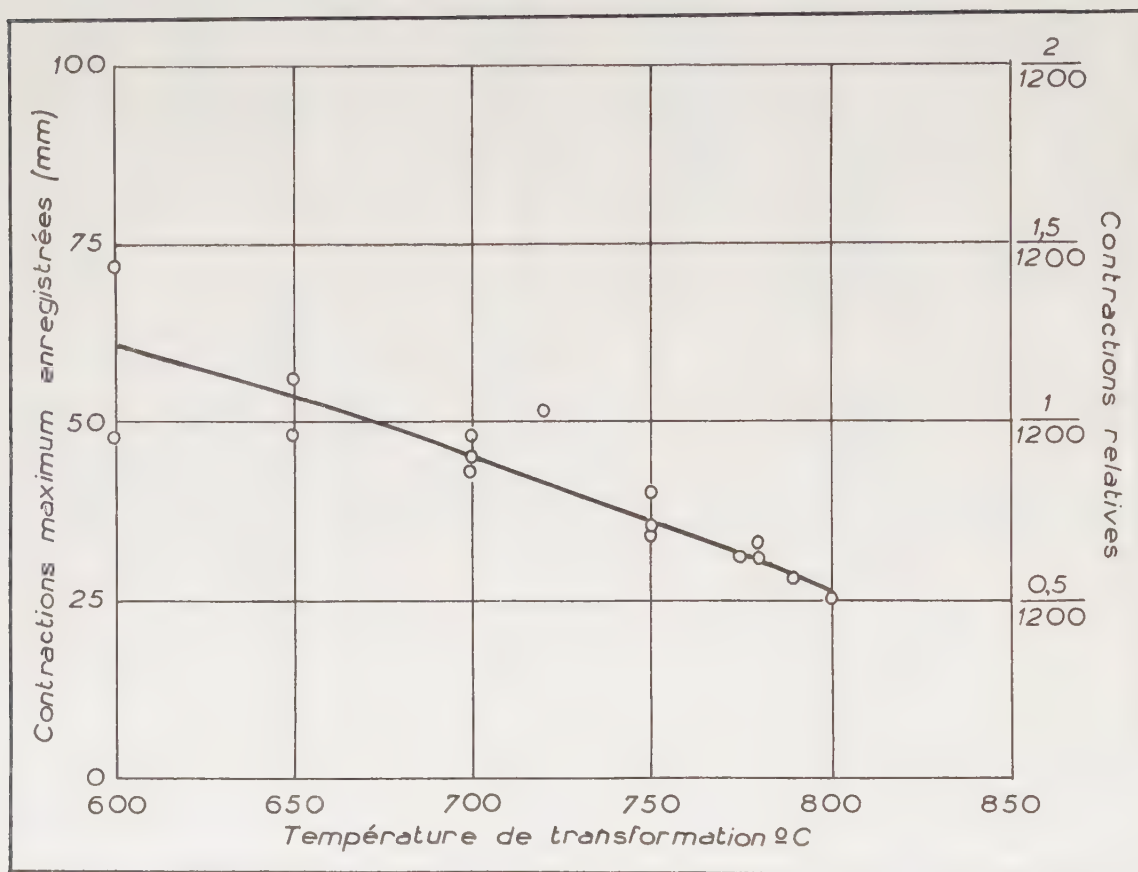


Fig. 103. — Amplitude de la contraction maximum accompagnant la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ d'un alliage à 46,52 % at. Cr à différentes températures.

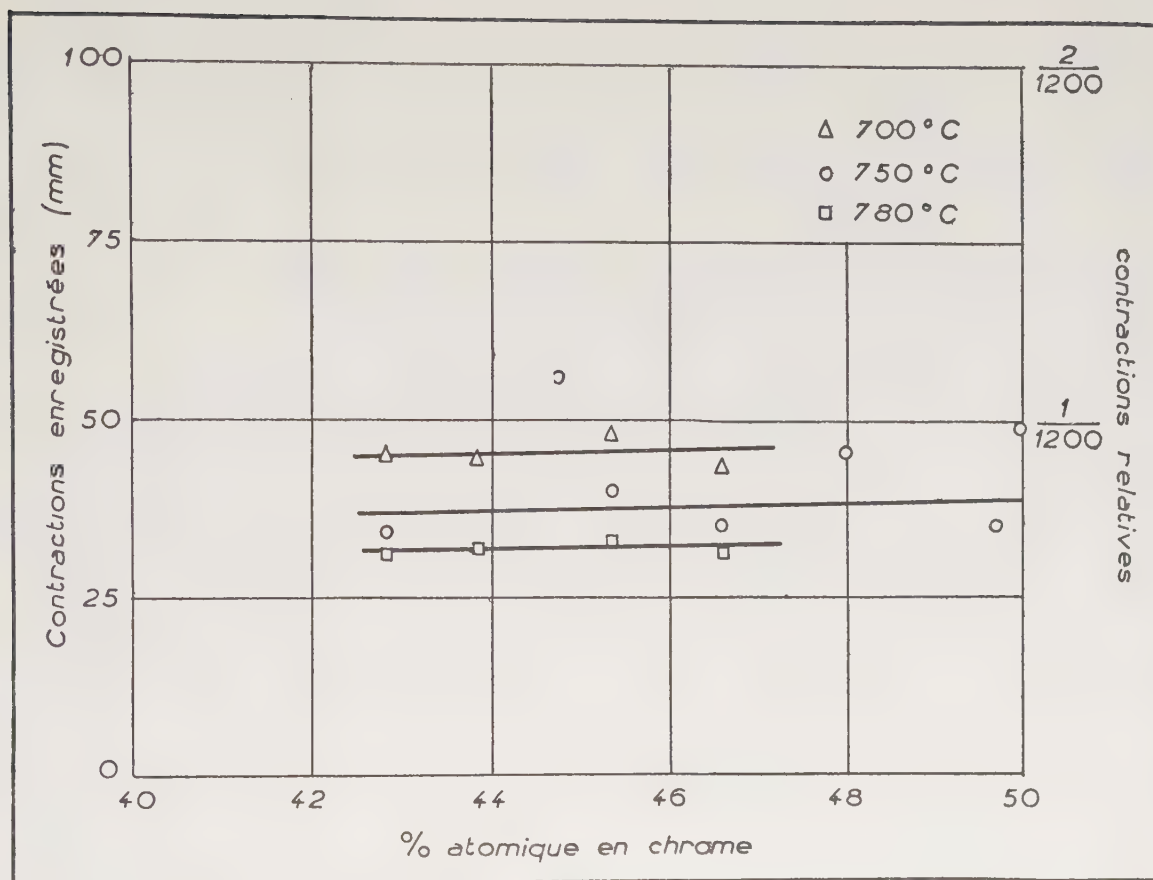


Fig. 104. — Amplitude de la contraction accompagnant la transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$ pour différentes teneurs en chrome.

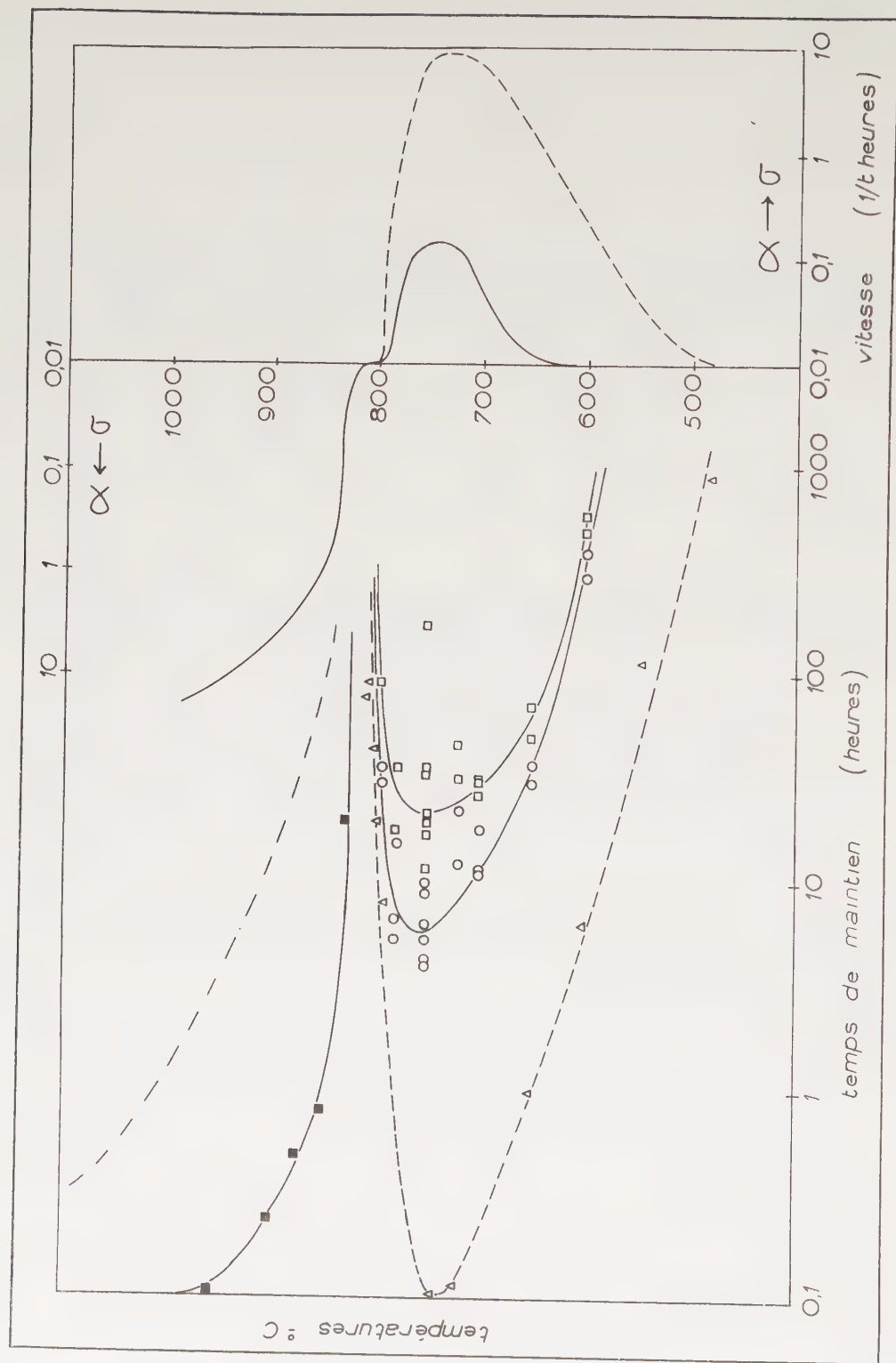


Fig. 105. — Cinétique des transformations isothermes d'un alliage à 46,52 % at. Cr.

A gauche, diagramme des temps de transformation en fonction de la température :

○ et □ courbes de demi-transformation et de fin de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$, état α initial recuit.
 △ courbe de fin de transformation état α initial écroui.

■ courbe de fin de transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ (en trait mixte courbe apparente obtenue par dilatométrie pour $\sigma \rightarrow \alpha$).

A droite, diagramme des vitesses moyennes de transformation :

trait continu : état α initial recuit ; trait interrompu : état α initial écroui.

La dispersion des points par rapport à la courbe moyenne présente deux particularités. D'une part, l'écart est d'autant plus grand que la vitesse est plus grande et ceci est attribuable aux différences du nombre des germes d'un échantillon à l'autre. D'autre part, au voisinage de la limite supérieure de formation de σ la dispersion devient si grande qu'il faut considérer une véritable zone de transition entre les domaines α et σ . Ce dernier phénomène peut être dû à l'influence du recuit sur l'élimination des germes comme nous l'avons déjà constaté à propos des échantillons écrouis.

Nous avons indiqué précédemment que la variation des facteurs métallurgiques (structure, pureté) semble n'intervenir que dans le nombre des grains σ formés. La dilatométrie isotherme confirme ce résultat en donnant des vitesses de transformations pour les divers échantillons qui varient comme le nombre des germes σ tel qu'il est déterminé au *tableau XVIII*.

b) Transformation $\sigma \rightarrow \alpha$.

Un échantillon transformé en σ , est porté dans le dilatomètre isotherme pour subir la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ à haute température et plusieurs cas sont à considérer selon cette température.

Aux températures peu supérieures à 825°C pour lesquelles la variation de volume spécifique accompagnant la transformation est importante (*fig 95*) la dilatométrie peut donner des résultats corrects ; par contre, aux températures plus élevées la variation de volume devient de plus en plus faible et elle est masquée par les causes d'erreurs.

En fait, nous observons en général une contraction qui est évidemment due à la superposition de la dilatation accompagnant la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$, de la contraction accompagnant la fermeture des fissures et peut-être aussi de la très faible contraction de fluage de l'éprouvette sous l'action des ressorts du dilatomètre, mais comme il arrive que la contraction totale soit notablement plus importante que celle calculée d'après les décrochements qui se sont produits au moment de la formation des fissures, déduction faite de la dilatation spécifique $\sigma \rightarrow \alpha$, l'hypothèse qui vient à l'esprit est que cette fermeture se produit selon un mécanisme de frittage avec déformation non homothétique de l'éprouvette entraînant une contraction.

Quand la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ se traduit par une dilatation l'emportant notablement sur les causes d'erreurs ci-dessus, cette dilatation renseigne sur la vitesse de transformation en accord avec les autres méthodes : micrographie, magnétisme, dureté. Mais par contre, quand elle se traduit par une contraction, l'équilibre de longueur s'établit au bout d'un temps considérablement plus long que pour la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ et la dilatométrie ne renseigne plus sur la transformation.

C'est ainsi qu'à 950°C la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ ne demande qu'une dizaine de minutes comme le montrent les essais magnétiques alors que la contraction de l'éprouvette dilatométrique ne se stabilise qu'au bout de 18 h.

Enfin, comme au-dessus de 975°C, la variation de volume spécifique accompagnant la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ a changé de sens, on ne peut observer qu'une contraction mais elle ne renseigne pas plus sur la transformation. Celle-ci ne demande que quelques minutes alors que la contraction observée au dilatomètre s'étale sur plusieurs heures.

Ces difficultés nous ont obligés à utiliser les résultats des autres méthodes d'analyse pour tracer la courbe de vitesse de transformation dans le sens $\sigma \rightarrow \alpha$. La *figure 105* qui représente aussi cette courbe nous montre que la vitesse de transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ d'abord très faible vers 820°C croît ensuite très rapidement avec la température.

4° — Aperçu sur la cinétique des alliages à transformation partielle.

Nous avons groupé sur la *figure 106* les résultats relatifs à deux alliages fer-chrome, l'un riche en fer (32,80 % at. Cr) l'autre riche en chrome (58,76 % at. Cr).

Dans tous les alliages donnant une transformation σ partielle nous avons observé une contraction et celle-ci est beaucoup plus faible que pour les alliages se transformant totalement en σ . La transformation dans un alliage à teneur en chrome inférieure à 42 %, s'effectue en donnant une phase σ plus dense que la phase initiale et une phase σ de densité assez voisine de celle de la phase α initiale : la contraction est petite. Dans les alliages à teneur en chrome supérieure à 51 % la phase σ initiale se décompose en une phase σ plus dense et une phase α finale moins dense : pour ces alliages les contractions sont en général très faibles.

L'étude dilatométrique montre une différence sensible de vitesse entre les deux alliages ci-dessus dont les courbes sont reportées à la *figure 106* et ceci est probablement dû à la différence de structure que révèlent les micrographies des *figures 74* et *81*, le premier alliage étant forgé et le second brut de coulée. Mis à part cette différence, nous n'avons rencontré pour tous ces alliages qu'un type de courbe chronographique : la vitesse de transformation d'abord lente (il n'y a pas de période d'incubation) s'accélère et passe par un maximum avant de décroître pour devenir de plus en plus faible.

5° — Diagramme d'équilibre.

Nous avons groupé les résultats de l'étude isotherme sur la *figure 107* pour obtenir le diagramme d'équilibre des phases α et σ des alliages fer-chrome.

A l'aplomb du maximum du diagramme de phases, il existe une température critique séparant les deux états α et σ alors que pour les alliages de composition très voisine il existe une zone de températures où les deux phases peuvent coexister dans des proportions fonction de la température. Nous nous sommes proposés de chercher à définir cette région avec toute la précision possible mais nous sommes très gênés par l'extrême lenteur de la transformation dans un sens ou dans l'autre. Alors que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ est totale en 36 h à 775°C, il faut près de 100 h à 790°C et après 300 h à 810°C elle est à peine commencée. Non seulement la vitesse de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ devient très faible à l'approche des limites du diagramme mais encore le caractère de plus en plus aléatoire de la germination ne permet pas d'obtenir de résultats reproductibles : à une température certains échantillons se transforment lentement alors que d'autres, du même alliage, restent inchangés. Nous avons vu d'ailleurs qu'un écrouissage à froid initial n'accélère pratiquement plus la vitesse de transformation dans cette zone de température et qu'ainsi il ne permet pas de préciser les limites du domaine σ .

Cette étude portant sur tous les alliages de 42,88 % à 50,58 % at. Cr confirme seulement que le maximum du diagramme est situé au-dessus de 810°C sans pouvoir préciser sa composition exacte.

En ce qui concerne la transformation inverse, les échantillons des alliages ayant de 42,88 % à 50,58 % at. Cr commencent tous à se transformer en α à 825°C mais avec une vitesse extrêmement faible et ils se transforment tous d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Nous avons pu observer la transformation totale de tous ces alliages vers 830°C ce qui indique que le maximum est situé à une température inférieure, sans nous permettre de préciser davantage la composition correspondante.

Signalons qu'au-dessous de 500°C, il est possible d'observer la formation de σ dans des échantillons préalablement écrouis à froid et que dans ce cas nous avons la succession de transformations $\alpha_d \rightarrow \alpha_o \rightarrow \sigma$. Ainsi à 475°C un alliage à 46,52 % at. Cr très fortement laminé à froid s'est transformé selon $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ en quelques heures puis selon $\alpha_o \rightarrow \sigma$ en 850 h.

6° — Energie d'activation.

A partir de l'état α_d désordonné, la transformation isotherme s'effectue directement, $\alpha_d \rightarrow \sigma$, si la température est suffisante. Au contraire, à température plus basse, on a la succession $\alpha_d \rightarrow \alpha_o \rightarrow \sigma$; le degré d'ordre pouvant être partiel dans la zone intermédiaire.

Comme le temps nécessaire à la formation de l'état ordonné est très faible vis à vis de la transformation $\alpha_o \rightarrow \sigma$, on en déduit :

— que la phase σ prend naissance uniquement à partir de l'état d'équilibre plus ou moins ordonné correspondant à la température considérée.

— que l'énergie d'activation déduite des courbes de transformations isothermes correspond, à température modérée, à $\alpha_o \rightarrow \sigma$.

Les résultats de l'étude isotherme d'un alliage à 46,52 % at. Cr permettent de calculer deux énergies d'activation selon la température : de 750 à 650°C l'énergie correspondant à $\alpha_d \rightarrow \sigma$ serait de 25.000 cal/mole et de 550 à 475°C l'énergie correspondant à $\alpha_o \rightarrow \sigma$ serait de 30.000 cal/mole indiquant une transformation un peu plus difficile à obtenir à partir de l'état ordonné.

Par contre, dans le domaine intermédiaire 550-650°C, nous avons calculé des énergies beaucoup plus élevées atteignant 70.000 cal/mole. Dans ce domaine, l'état α est partiellement ordonné et nous avons signalé que l'état

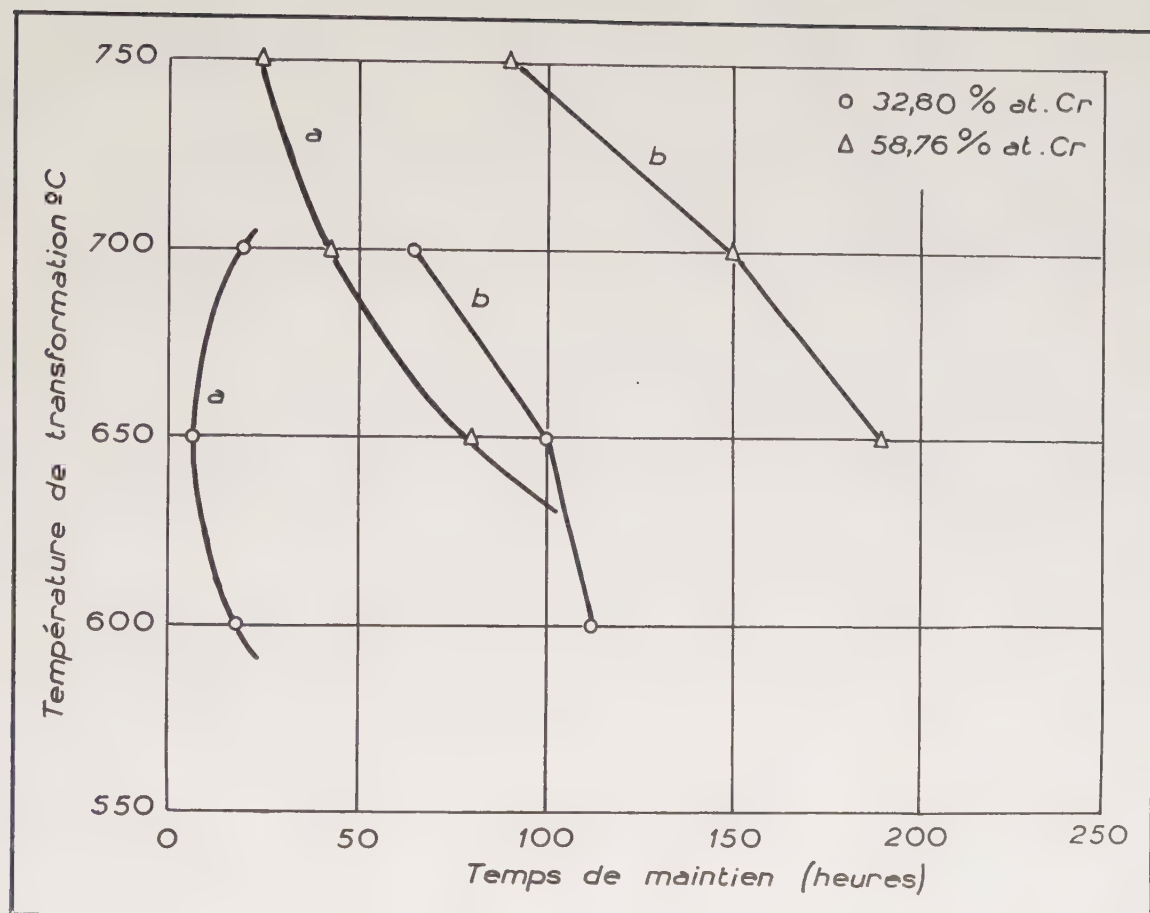


Fig. 106. — Diagramme donnant les temps de demi-transformation (a) et de fin de transformation (b) de deux alliages à 32,8 % et à 58,76 % at. Cr, à transformation σ partielle.

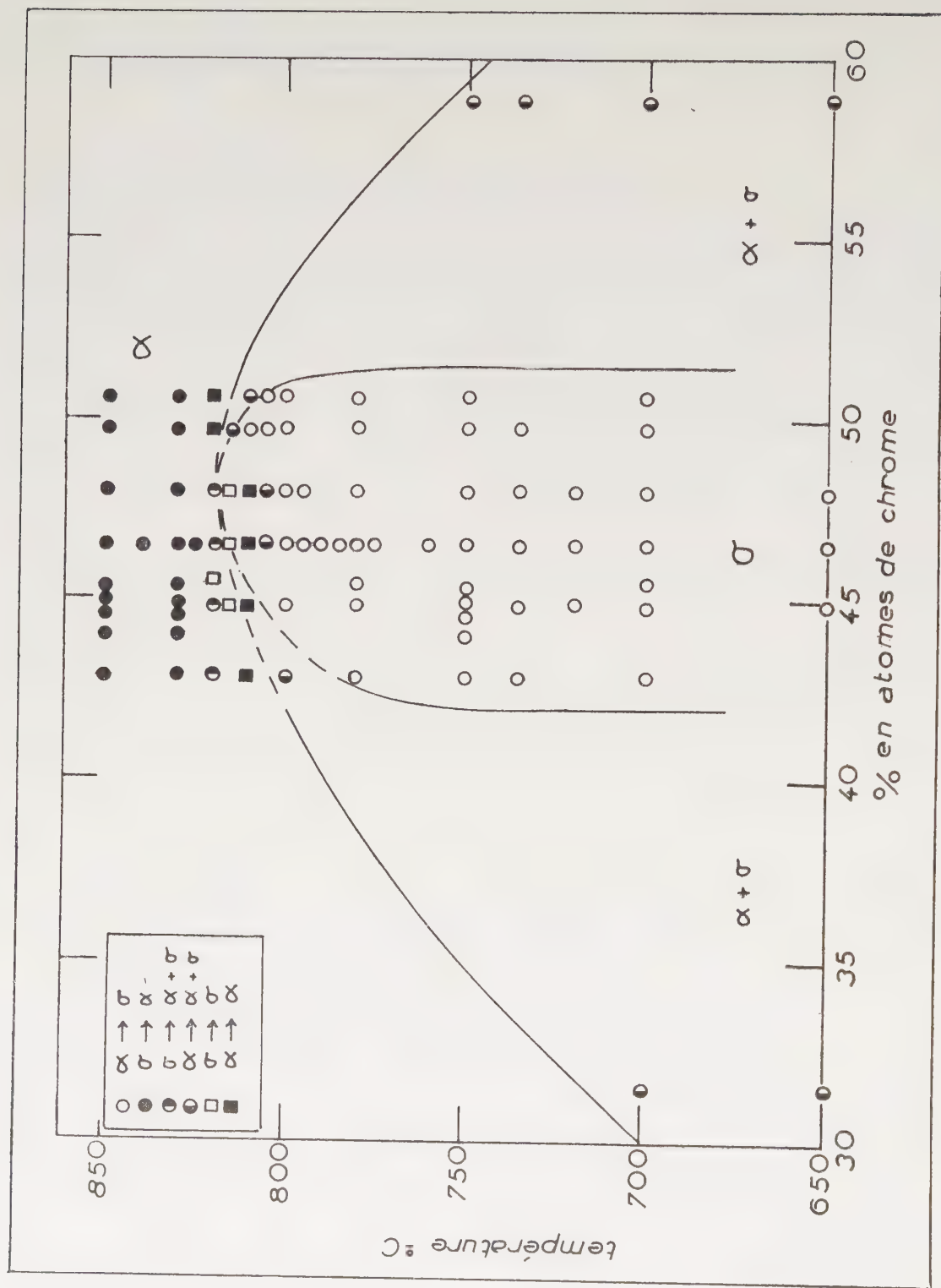


Fig. 107. — Diagramme d'équilibre des alliages fer-chrome, états σ , $\alpha + \sigma$ et α .

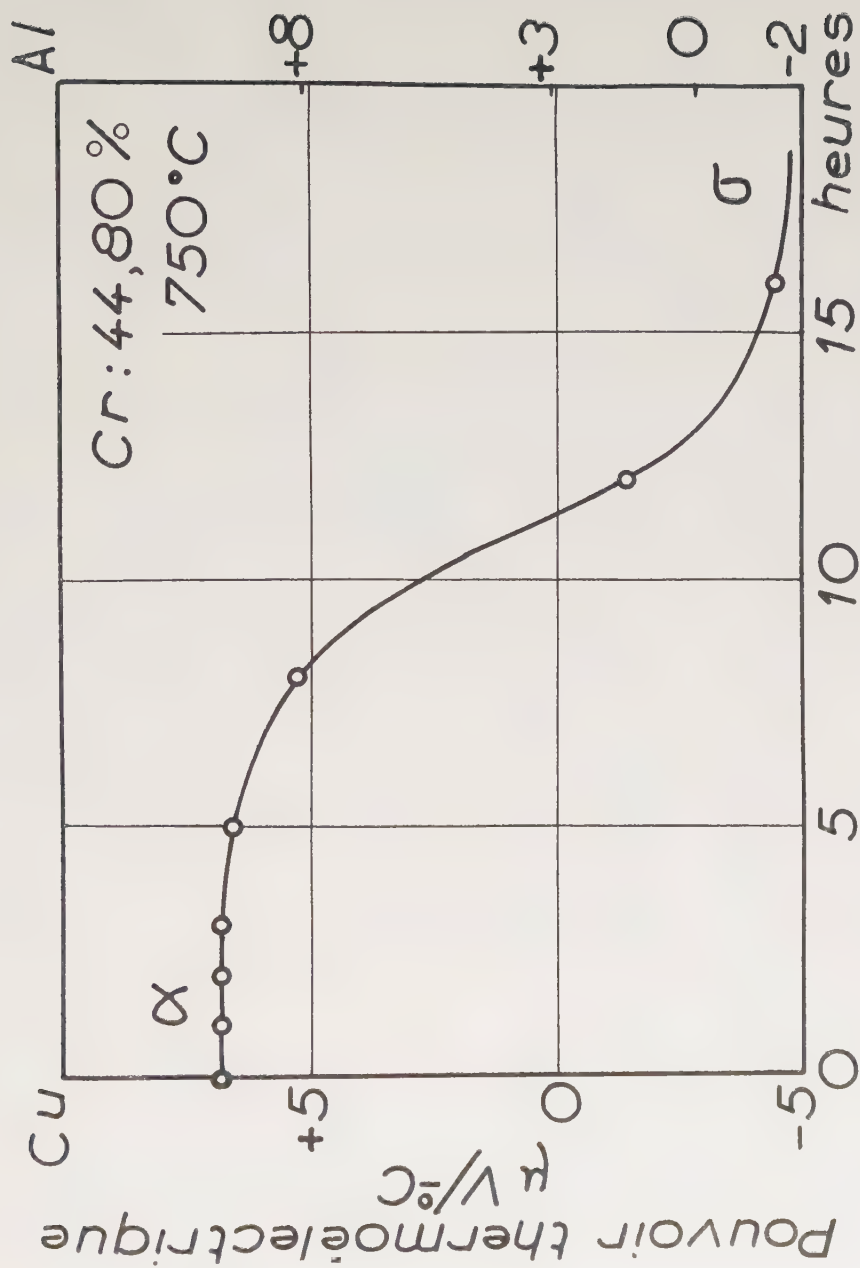


Fig. 108. — Variation du pouvoir thermoélectrique au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ d'un alliage à 44,80 % at. Cr à 750°C.

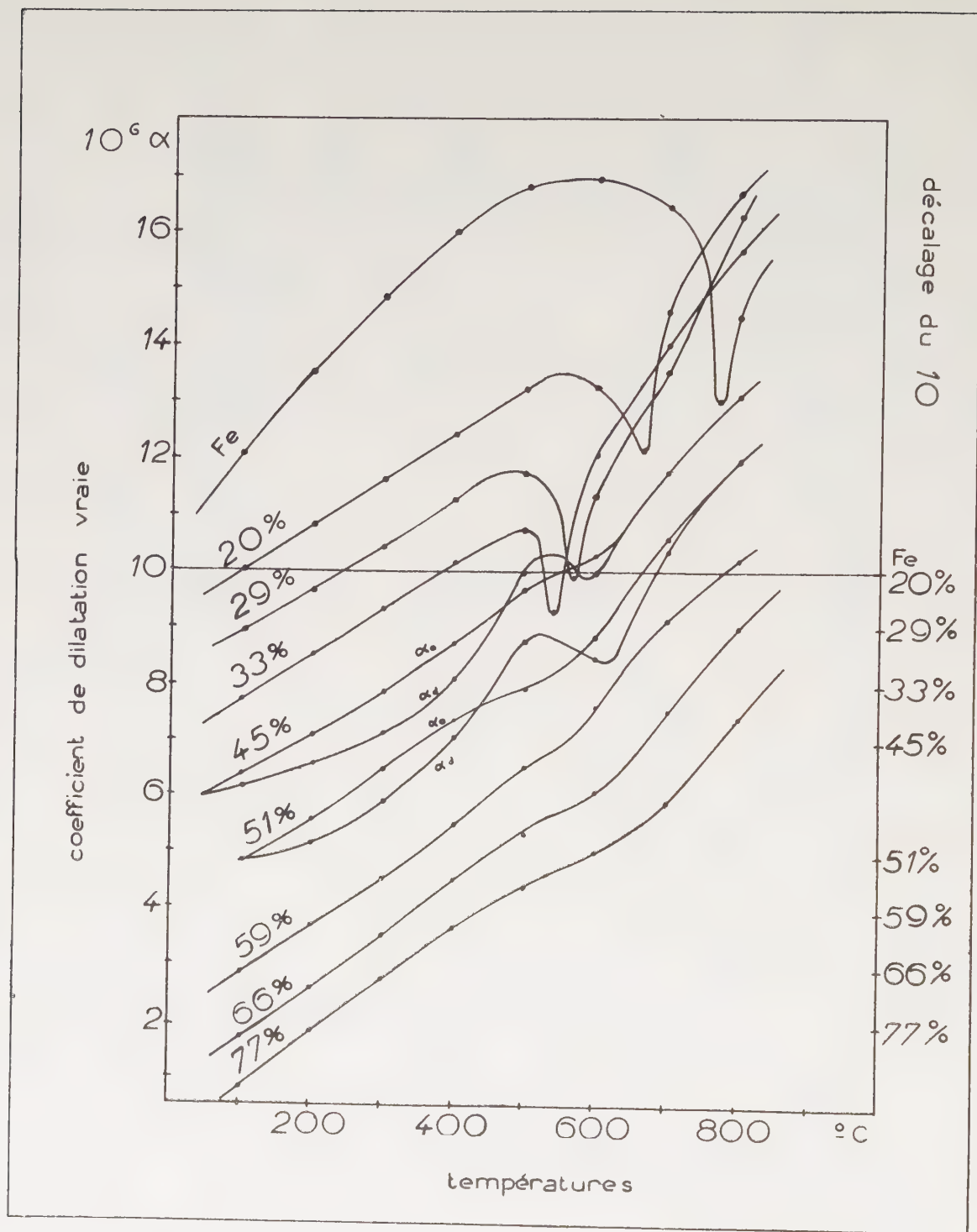


Fig. 109. — Variation thermique de la dilatabilité vraie des alliages fer-chrome à l'état α (courbes progressivement décalées selon OY).

σ présente une anomalie dilatométrique qui peut correspondre à une transformation du même ordre. Le chevauchement des deux domaines de température ne permet pas de prouver l'existence des deux états σ à partir du calcul de la chaleur d'activation.



E — Pouvoir thermoélectrique.

Nous avons suivi la transformation isotherme $\alpha \rightarrow \sigma$ par la variation du pouvoir thermoélectrique, méthode que nous avons employée pour l'étude de la transformation ordre-désordre de ces mêmes alliages (voir p. 66).

Nous donnons au *tableau XXI* et à la *figure 108* les résultats relatifs à un échantillon à 44,80 % at. Cr maintenu à 750°C pour subir la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ et ramené à l'ambiante pour chaque mesure.

L'allure générale de la courbe est semblable à celle donnée par les autres méthodes d'analyse mais il faut remarquer que la formation de σ est accompagnée d'une baisse très importante du pouvoir thermoélectrique, baisse qui est de l'ordre de 11 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ contre 1,6 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour le passage de l'état désordonné à l'état ordonné.

TABLEAU XXI

Variation du pouvoir thermoélectrique avec la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$
(alliage à 44,80 % at. Cr)

Traitement	$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$		
	Fe	Cu	Al
1100°C trempe air ..	— 4,50	+ 6,80	+ 9,60
1 h à 750°C	— 4,48	+ 6,82	+ 9,60
2 h —	— 4,48	+ 6,80	+ 9,62
3 h —	— 4,49	+ 6,80	+ 9,62
5 h —	— 4,82	+ 6,53	+ 9,24
8 h —	— 5,98	+ 5,32	+ 8,07
12 h —		— 1,38	+ 1,36
16 h —		— 4,46	— 1,62



F — Conclusions.

Alors que pour les alliages présentant simultanément les deux phases α et σ à l'équilibre la transformation a essentiellement lieu selon un processus classique, réversible, par croissance des précipités de phase σ pour la composition à l'aplomb du maximum du domaine σ , la cinétique de transformation est très particulière et nouvelle. Nous avons pu dégager de l'étude isotherme les lois qui la commandent.

1° — Pour les alliages de 42,8 à 50,6 % at. Cr la transformation isotherme est totale pour les températures inférieures à 800°C environ.

2° — La transformation débute sans période d'incubation donc des germes préexistent dans l'échantillon.

3° — A une température, deux échantillons d'un même alliage peuvent présenter deux types de transformation selon la préparation des éprouvettes : loi à vitesse variable, loi à vitesse pratiquement constante.

4° — A une même température, deux échantillons d'un même alliage se transformant selon la même loi, peuvent présenter des écarts de vitesse allant de 1 à 4.

5° — En fonction de la température pour un alliage donné, la vitesse globale moyenne de transformation passe par un maximum vers 750-760°C.

6° — Un écrouissage à froid accélère considérablement la vitesse de transformation aux plus basses températures.

7° — L'étude cinétique confirme la relation entre les défauts du réseau et le nombre des germes σ , et en particulier l'influence du recuit éliminant ces défauts ne permet pas de préciser les limites supérieures du domaine σ .

8° — Aux plus basses températures, nous avons pu observer la succession des transformations $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$, puis $\alpha_d \rightarrow \sigma$ qui montre que l'état α_o ordonné n'est qu'un état intermédiaire entre l'état α_o désordonné et σ .

La transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ à haute température ne présente pas les mêmes particularités, elle est caractérisée :

a) par un grand nombre de germes,

b) par une répartition régulière de ces germes,

c) par une vitesse de réaction qui est très faible au voisinage du maximum de σ mais qui croît rapidement avec la température.

Les caractères particuliers de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ nous indiquent combien il sera difficile de bien définir l'échantillon soumis à un essai. Si l'écrouissage global peut être facilement repéré par exemple par son taux de réduction de section, il n'en est plus de même de l'écrouissage local dû à la préparation de l'éprouvette et de grandes précautions doivent alors être prises pour se mettre à l'abri de ces facteurs plus ou moins connus.

De plus, une fois à l'état σ la présence de criques trouble les résultats et en général de façon absolument inconnue.

En ce qui concerne la philosophie des méthodes expérimentales, la dispersion des résultats qu'entraîne une germination très variable indique qu'il est illusoire de recourir à des méthodes de haute précision avec des échantillons qui ne sont pas parfaitement définis, il suffit d'avoir une méthode sensible. C'est ainsi que la mesure de la force magnétique d'arrachement nous a permis de tracer rapidement de nombreux faisceaux de courbes.

Dans le cas d'une préparation soignée de l'éprouvette comme pour l'étude dilatométrique, l'emploi d'un appareil de haute sensibilité est nécessaire mais sa précision reste limitée par la formation de criques. S'il est facile d'effectuer la correction correspondant à leur ouverture nous avons vu que cela est impossible lors de leur fermeture qui est accompagnée de déformation de l'éprouvette et qui ainsi masque complètement la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$. Heureusement, dans ce dernier cas les autres méthodes classiques sont utilisables.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Arrivés au terme de ce Mémoire, nous voulons rassembler les résultats les plus importants que nous avons dégagés.

Il est d'abord remarquable que l'étude très particulière des alliages fer-chrome voisins de la composition équiatomique montre la succession de trois types de transformation qui présentent toutes le caractère commun de s'effectuer sans changement de composition ni diffusion à l'échelle micrographique, qu'il s'agisse d'une transformation magnétique de Curie, d'une transformation ordre-désordre ou de la transformation de phase $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ à l'aplomb du maximum. Il est non moins remarquable de voir que pour ces alliages il existe deux températures limites de point de Curie, l'une pour l'état désordonné, l'autre pour l'état ordonné, et qu'il existe deux anomalies indépendantes des points de Curie, l'une pour la phase α que nous avons précisée, l'autre pour la phase σ que nous avons simplement observée.

On conçoit que toutes ces superpositions insoupçonnées étaient de nature à troubler l'expérimentation au moment où le Professeur P. Bastien nous a demandé d'aborder l'étude de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ et c'est en partie à ces difficultés qu'est dû le temps considérable qui s'est écoulé entre la découverte du constituant fragile par E. Bain et la connaissance complète du diagramme Fe-Cr.

Transformation Ordre-Désordre.

Parmi les résultats les plus importants que nous avons obtenus dans l'étude de la formation de la sur-structure FeCr il faut rappeler :

1° — L'existence d'un point de Curie à l'état ordonné dont la température est notablement *plus élevée* que la température de Curie de l'état désordonné.

2° — Le fait que le point de Curie est *unique* et *précis* au cours de la transformation, à une température qui dépend du degré d'ordre supposé.

3° — Que l'établissement de l'état ordonné est accompagné d'une *dilatation*, d'un *durcissement* considérable et d'une *chute* du pouvoir thermoélectrique.

Nous avons montré en outre l'accroissement de la vitesse de formation de l'ordre par l'action d'un écrouissage à froid initial.

En fonction de la température d'équilibre, le passage de l'état ordonné à l'état désordonné s'effectue progressivement et à chaque température d'équilibre correspond un certain degré d'ordre. La température inférieure de cette zone de transition, pour laquelle l'ordre parfait est obtenu, est défini avec une assez bonne précision alors qu'au contraire, la limite supérieure correspondant au désordre statistique total paraît être une limite floue.

Partant de l'état désordonné métastable, la transformation isotherme vers l'état ordonné plus stable s'effectue progressivement et à chaque instant correspond un certain degré d'ordre.

Si l'on cherche à caractériser cette évolution soit à l'équilibre en fonction de la température, soit au cours d'une transformation isotherme en fonction du temps, on constate que cette évolution est fonction du mode d'observation. Le ferromagnétisme, lié au spin des électrons, est sensible à un commencement d'ordre alors que la dureté, liée à la configuration d'ensemble du cristal, évolue progressivement avec celle-ci. D'autres propriétés telle que le pouvoir thermoélectrique et la dilatation présentent des caractères intermédiaires. Le concours de diverses propriétés physiques convenablement choisies est donc nécessaire pour l'étude de ce passage qu'il s'agisse de définir les équilibres ou d'aborder la cinétique de la transformation ordre-désordre.

Transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$.

Succédant dans le temps et dans l'échelle des températures à la transformation Ordre-Désordre nous avons observé la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$. Si celle-ci est essentiellement $\alpha_d \rightleftharpoons \sigma$, nous avons pu provoquer à basse température la transformation $\alpha_o \rightarrow \sigma$ qui nous a conduit au résultat remarquable que la phase α_o ordonnée n'est pas l'état final le plus stable mais que c'est la phase σ .

Les caractères très particuliers et nouveaux de cette réaction sont essentiellement les suivants : la transformation s'effectue principalement à partir de germes qui semblent préexister dans le métal et qui dépendent des opérations préalables d'écrouissage et de recuit. Ce nombre de germes étant défini dès le début, la transformation progresse presque uniquement par croissance cristalline et comme σ se forme par contraction à partir de α , que cette nouvelle phase est très dure et très fragile, sa croissance en gros cristaux provoque l'apparition de multiples fissures dans les grains σ .

Nous avons aussi montré que dans les alliages se transformant totalement en σ , les deux phases α et σ qui coexistent au cours de la transformation ont même composition globale et qu'il n'y a pas de variation locale de concentration.

Nous avons alors pu appliquer la loi des mélanges aux états métastables $\alpha + \sigma$ étudiés par dilatométrie et nous avons établi un diagramme dilatation-température qui permet de connaître dans chaque cas les variations de volume spécifique, le taux de transformation et l'amplitude des variations de volumes accompagnant les transformations isothermes.

L'étude de la cinétique nous a permis enfin d'établir les lois particulières qui la régissent, à savoir :

1° — La transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ peut être totale entre 42,8 et 51 % at. Cr.

2° — Elle débute sans période d'incubation.

3° — Les lois de vitesse de transformation en fonction du temps dépendent du nombre et de la répartition des germes σ dans l'éprouvette.

4° — La vitesse moyenne passe par un maximum en fonction de la température.

5° — L'écrouissage à froid à l'état α accélère la transformation d'autant plus que la température est plus modérée et, inversement, son effet disparaît totalement aux plus hautes températures de transformation $\alpha \rightarrow \sigma$.

Les propriétés particulières de la phase σ nous amènent à remarquer que des métaux aussi voisins que le fer et le chrome, isomorphes entre eux, peuvent cependant donner un *composé intermétallique*, de caractère *électronique* qui a perdu toute malléabilité au point que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ peut entraîner la perte de cohésion de l'alliage.

Le but limité de notre travail nous a fait laisser de côté un certain nombre de problèmes qui pourront faire l'objet de recherches ultérieures. C'est ainsi que l'anomalie de chaleur spécifique accompagnant la transformation $\alpha_d \rightarrow \alpha_o$ mériterait d'être étudiée. De même, l'état ordonné peut nous réserver des propriétés magnétiques intéressantes. Enfin, l'anomalie présentée par σ est encore de nature inconnue.

L'étude de la phase σ des alliages fer-chrome présente un caractère fondamental car c'est le cas le plus simple où cette transformation se produit à partir d'une solution solide unique α et où le domaine de stabilité de σ est tout entier à température modérée. Il est maintenant possible d'aborder l'étude des autres alliages binaires donnant une phase σ depuis le cas de Fe-V analogue à Fe-Cr mais où σ s'étend jusque vers 1300 °C jusqu'aux diagrammes plus complexes n'ayant qu'une phase σ stable à haute température comme Fe-Mo, et, enfin, passer à l'étude des systèmes ternaires présentant des phases σ isomorphes pour arriver ainsi aux aciers inoxydables et aux alliages réfractaires.

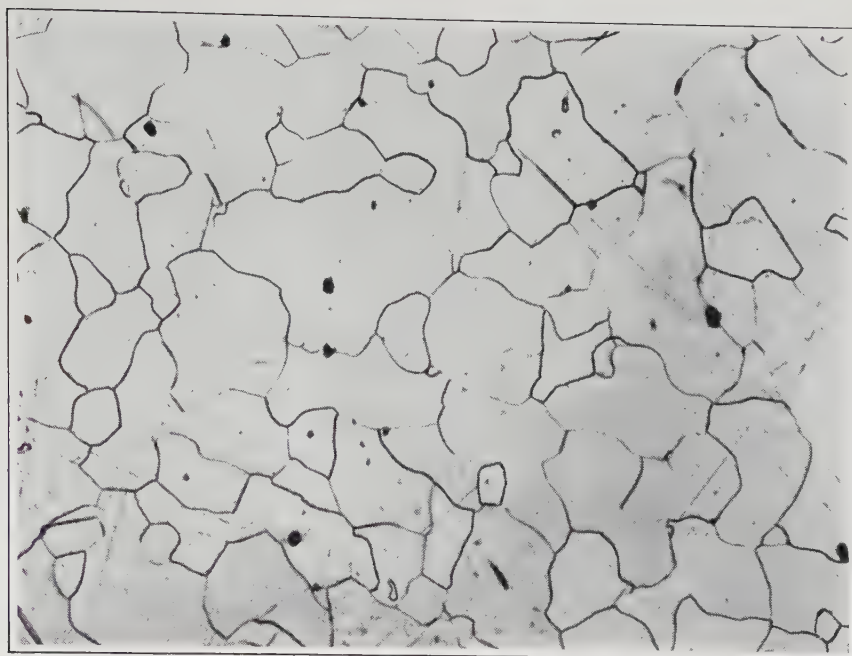
BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAIN (E.C.), GRIFFITHS (W.E.). — *Trans. A.I.M.E.* (1927), 175, 166.
- (2) CHEVENARD (P.). — *Trav. et Mem. B.I. des Poids et Mesures* (1927).
- (3) ADCOCK (F.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1931), II, 99.
PRESTON (G.D.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1931), II, 139.
- (4) JENKINS, BUCKANLL, AUSTIN, MELLOR. — *J. Iron and Steel Inst.* (1937), II, 187.
- (5) FALLOT (M.). — *Annales de Physique* (1936), 6, 365.
- (6) WEVER (F.), JELLINGHAUSS (W.). — *Mitt. K.W.I. Eisenforschung* (1931), 13, 143.
- (7) ERICKSSON (S.). — *Jerkontorets Annaler* (1934), 118, 530.
- (8) JETTE (E.R.), FOOTE (F.). — *Metals and Alloys* (1936), 7, 207.
- (9) ANDERSEN (A.G.H.), JETTE (E.R.). — *Trans. A.S.M.* (1936), 24, 375.
- (10) JETTE (E.R.), ANDERSEN (A.G.H.). — *Trans. A.I.M.E.* (1938), 131, 303.
- (11) TOFAUTE (W.), KUTTNER (C.), BUTTINGHAUS (A.). — *Arch. Eisenhüttenwesen* (1936), 9, 606.
- (12) BURGESS (C.O.), FORGENG (W.D.). — *Trans. A.I.M.E.* (1938), 131, 277.
- (13) SCHAFMEISTER (P.), ERGANG (R.). — *Arch. Eisenhüttenwesen* (1939), 12, 457.
- (14) FRANKS, BINDER, BISHOP. — *Trans. A.S.M.* (1941), 29, 35.
- (15) BRADLEY (A.J.), GOLDSCHMIDT (H.J.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1941), 144, 273.
- (16) COOK (A.J.), JONES (F.W.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1943), 148, 217.
- (17) ANDREWS (K.W.). — *Research* (1948), 1, 478.
- (18) SULLY (A.H.), HEAL (T.J.). — *Research* (1948), 1, 288.
- (19) PEARSON (W.B.), CHRISTIAN (J.W.), HUME-ROTHERY (W.). — *Nature* (1951), 167, 110.
- (20) PEARSON (W.B.), CHRISTIAN (J.W.). — *Nature* (1952), 169, 70.
- (21) GOLDSCHMIDT (H.J.). — *Research* (1949), 2, 343.
- (22) GOLDSCHMIDT (H.J.). — *Research* (1951), 4, 343.
- (23) SULLY (A.H.). — *Nature* (1951), 167, 365.
- (24) SULLY (A.H.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1951), 80, 173.
- (25) SMITH (L.), BOWEN (K.W.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1948), 158, 295.
- (26) DUWEZ (P.), BAEN (S.R.). — *Trans. A.S.T.M., Symposium Sigma Phase* (1950), p. 48.
- (27) PIETROKOWSKY (P.), DUWEZ (P.). — *Trans. A.I.M.E.* (1950), 188, 1283.
- (28) KASPER (J.S.), DECKER (B.F.), BELANGER (J.R.). — *J. of Applied Physics* (1951), 22, 361.
- (29) DICKINS (G.J.), DOUGLAS (A.), TAYLOR (W.H.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1951), 167, 27.
- (30) MENEZES (L.), ROROS (J.K.), READ (T.A.). — *Trans. A.S.T.M., Symposium Sigma Phase* (1950), p. 71.

- (31) BERGMAN (B.G.), SHOEMAKER (D.P.). — *J. of Chem. Phys.* (1951), 19, 515.
- (32) ELLIOT (R.P.), ROSTOKER (W.). — *Trans. A.I.M.E.* (Sept. 1953), 1203.
- (33) POMEY (G.). — Centre de Perfectionnement technique (4-6-1953), n° 3014.
- (34) POMEY (G.). — *La Métallurgie* (1954), 2, 99.
- (35) EMMANUEL (G.N.). — *Metal Progress* (1947), 52, 78.
- (36) DULIS (E.J.), SMITH (G.V.). — *Trans. A.S.T.M.*, Symposium Sigma Phase (1950), p. 3.
- (37) GILMAN (J.J.). — *Metal Progresse* (1951), 59, 377.
- (38) GILMAN (J.J.). — *Trans. A.S.M.* (1952), 44, 566.
- (39) KIRKBY (H.W.), MORLEY (J.I.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1948), 158, 289.
- (40) SMITH (L.), BOWEN (K.W.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1948), 158, 295.
- (41) SYMPOSIUM SIGMA PHASE. — *A.S.T.M., Spec. Tech. Publ.* (1950), n° 110.
- (42) KIRKBY (H.W.), MORLEY (J.I.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1952), 172, 229.
- (43) CINNA (B.). — *J. Iron and Steel Inst.* (1952), 172, 129.
- (44) LINK (H.S.), MARSHALL (P.W.). — *Trans. A.S.M.* (1952), 44, 435.
- (45) HOCHMANN (J.). — *Revue de Métallurgie* (1952), 12, 849.
- (46) BLAND (J.A.). — *Acta Cristallographica* (1954), 7, 477.
- (47) DEDIEU (J.). — Thèse. — Faculté des Sciences de Paris (1952).
- (48) GUILLAUD (C.). — *J. de Physique et du Radium* (1951), 12, 223.
- (49) BASTIEN (P.), POMEY (G.). — *C.R. Acad. Sci.* (1954), 239, n° 23, p. 1636.
- (50) MASUMOTO (H.), SAITO (H.), SUGIHARA (M.). — *Sci. Report Res. Inst. Tohoku Univ.* (1953), A, 5, n° 3, 203.
- (51) IMAI (Y.), KUMADA (K.). — *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* (1953), A, 5, n° 3, 218 et n° 6, 520.
- (52) SMOLUCHOWSKI (R.). — *J. Physique et Radium* (1951), 12, 389.
- (53) JOSSO (E.). — *J. Physique et Radium* (1951), 12, 399.
- (54) MOREAU (J.). — Publication *IRSID* (mars 1953), série A, n° 49.
- (55) BASTIEN (P.), POMEY (G.). — *C.R. Acad. Sci.* (1954), 239, n° 25 p. 1797.
- (56) BASTIEN (P.), POMEY (G.). — *C.R. Acad. Sci.* (1955), 240, n° 8, p. 866.
- (57) BERGMAN (G.), SHOEMAKER (D.P.). — *Acta Cristallographica* (1954), 7, 857.
- (58) GREENFIELD (P.), BECK (P.A.). — *J. of Metals* (1954), p. 253.
- (59) PEARSON (W.B.). — *Nature* (1952), 169, 934.
- (60) PAULING (L.). — *Physical Review* (1938), 54, 899.
- (61) AUBERTIN (F.), CRUSSARD (C.). — *La Metallurgia Italiana* (Nov. 1952), 44, n° 11, 548.

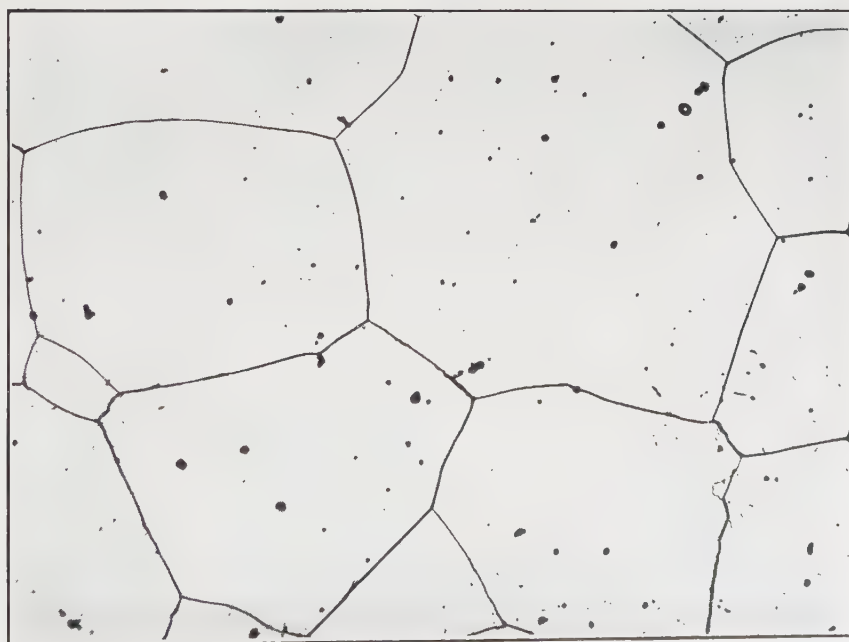
FIGURES

5 et 6, 32 à 83



G 200

Fig. 5. — Micrographie du fer pur.
Attaque acide nitrique dans l'alcool.



G = 200

Fig. 6. — Micrographie de l'alliage à 20 % de Cr.
Attaque électrolytique acide oxalique

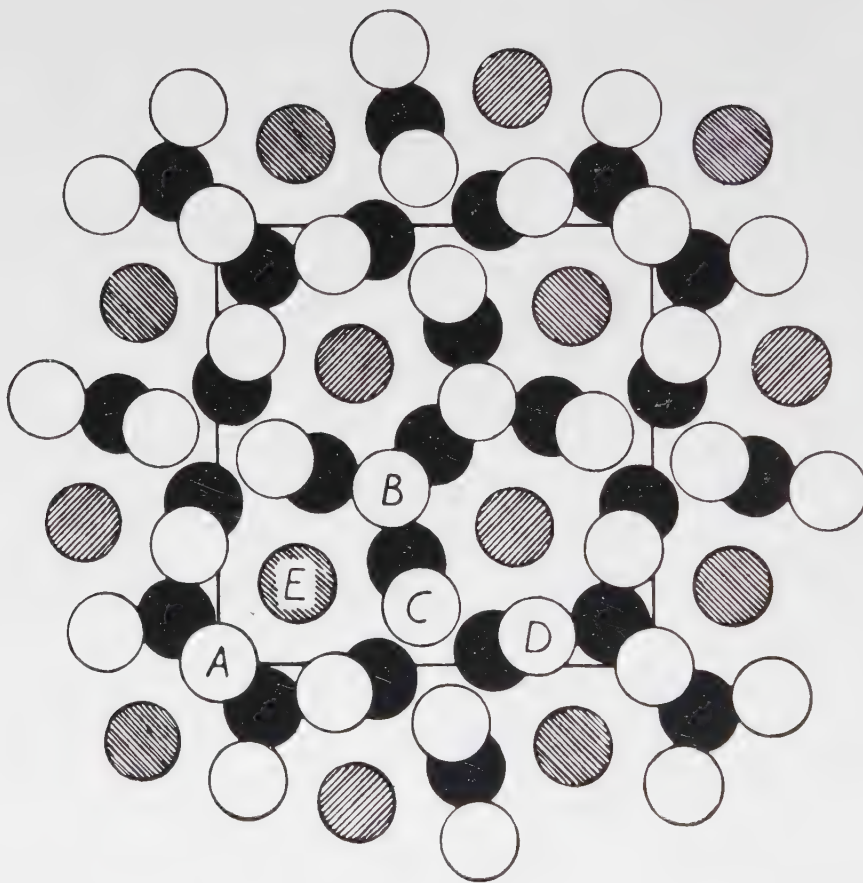


Fig. 32. — Structure de la phase σ , projection sur le plan (001).

Cercles blancs : atomes dans les plans $z = 0, 1, \dots$;

Cercles noirs : atomes dans les plans $z = 1/2, \dots$

Cercles gris : représentent chacun deux atomes par maille avec z approximativement égal à $1/4$ et $3/4, \dots$

[D'après G. Bergman et D.P. Shoemaker (57)].

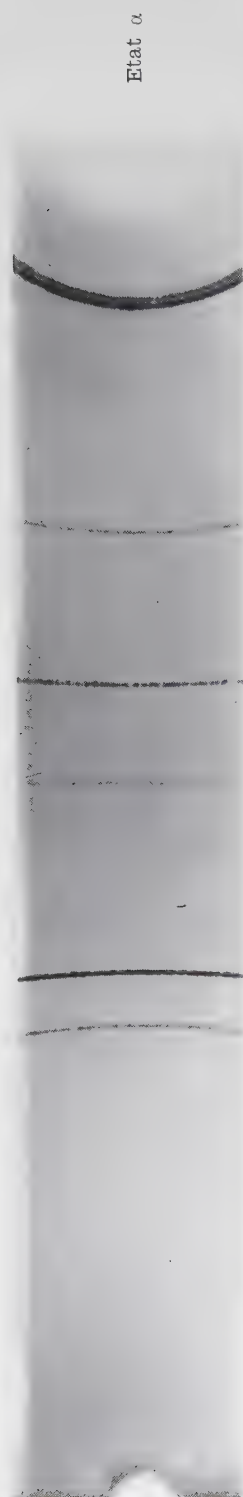


Fig. 33. — Diagrammes Debye-Scherrer (λ Cr) d'un alliage à 46.52 % at. Cr.
état initial α et état final σ (poudre).

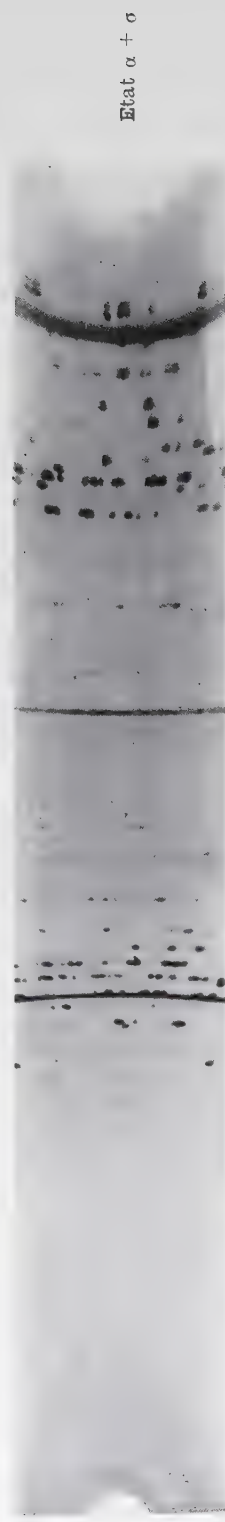


Fig. 34. — Diagramme Debye-Scherrer du même alliage à l'état $\alpha + \sigma$
après 7 h à 775°C (aiguille).

Fig. 35.

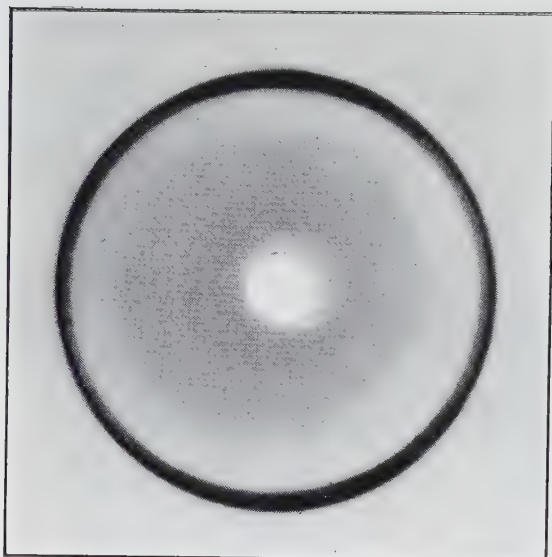


Fig. 35, 36 et 37. — Diagrammes en retour λ Cr K_{α} sur un alliage à 48 % at. Cr, écroui à froid puis maintenu respectivement 10 mn, 25 mn et 60 mn à 650°C pour suivre la formation de σ .

Fig. 36.

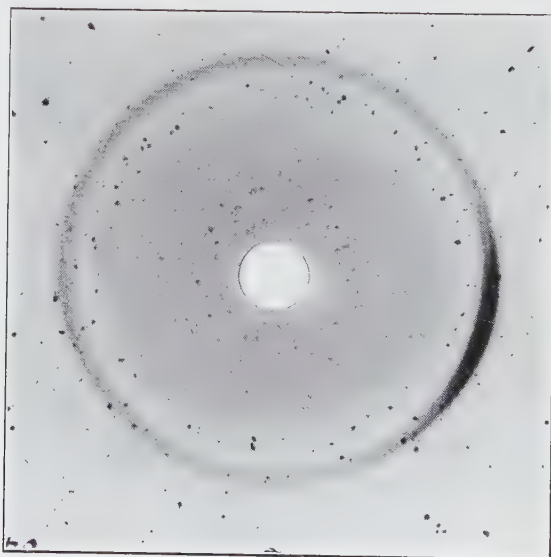


Fig. 37

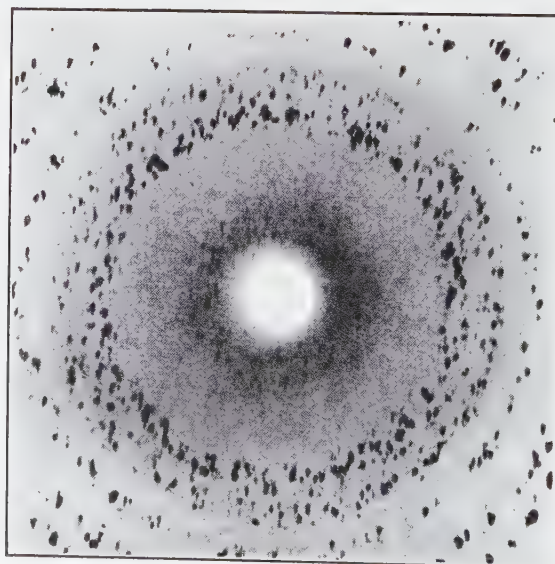


Fig. 38.

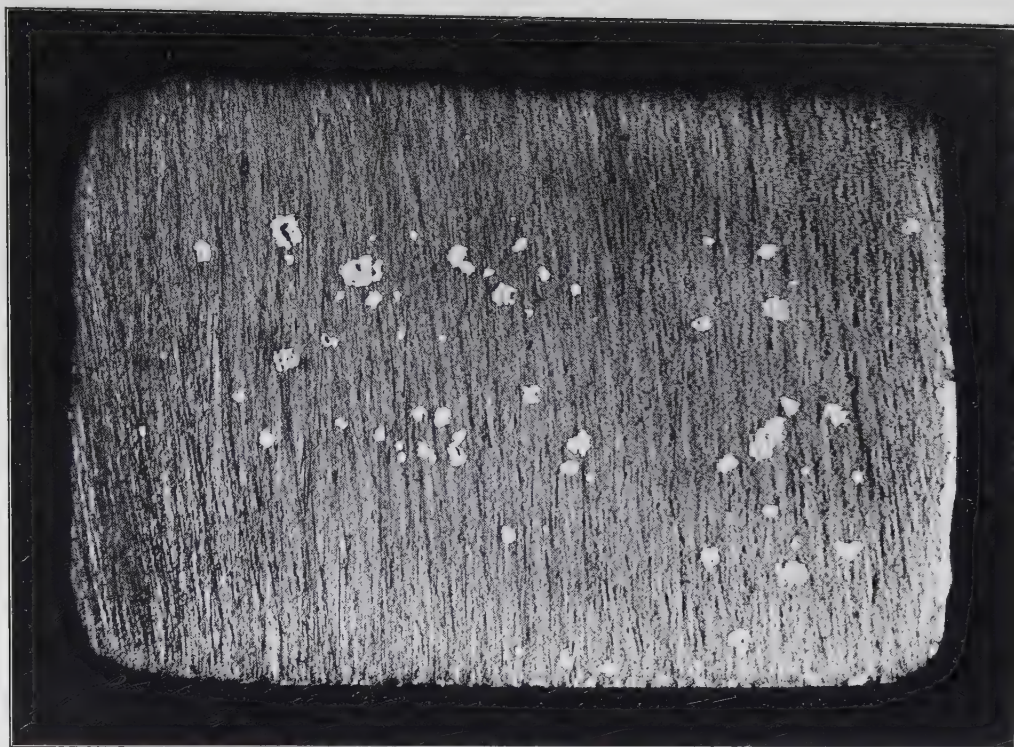


Fig. 39.



G 6

Fig. 38 et 39. - Macrographies d'un alliage à 46,52 % at Cr (polissage mécanique)

Fig. 38 : après 2 h à 750°C

Fig. 39 : après 7 h à 750°C

Fig. 40.



Fig. 41.

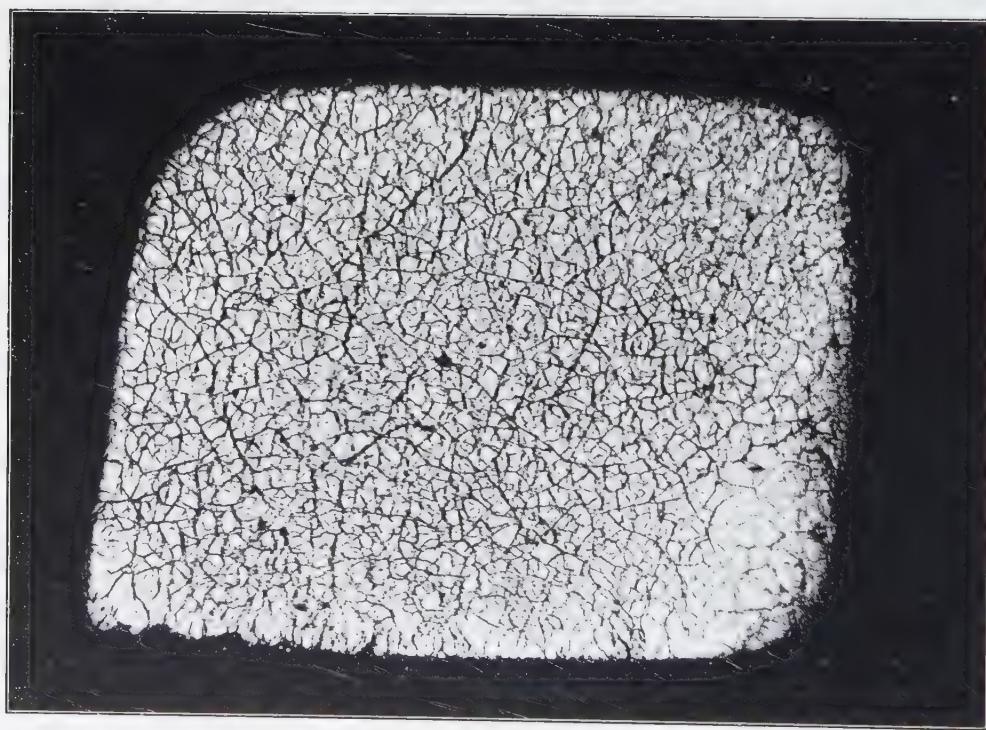
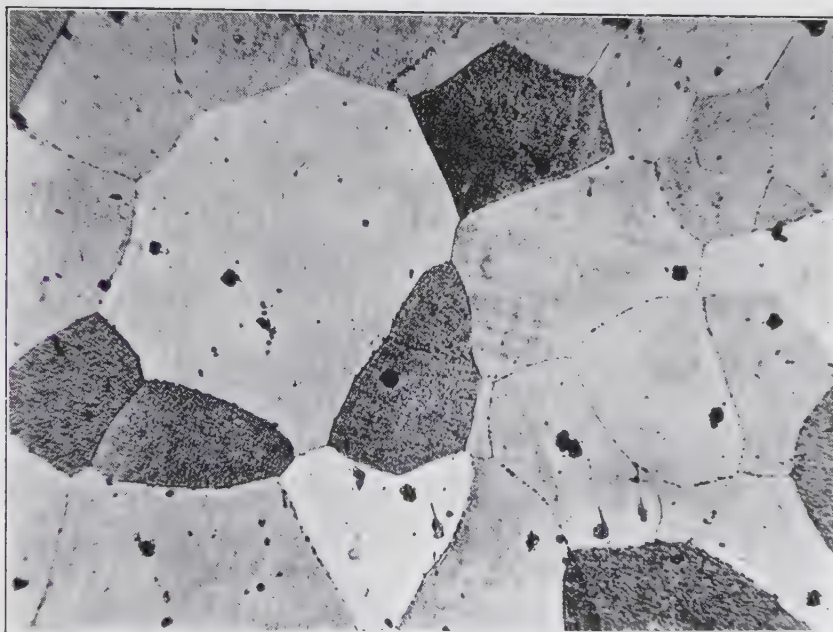


Fig. 40 et 41. Macrographies d'un alliage à 46,52 % at. Cr (polissage mécanique).
Fig. 40 : après 10 h à 720 °C
Fig. 41 : après 20 h à 720 °C

G 6



G = 200

Fig. 42. — Alliage à 46,52 % at. Cr. Etat α après 1 h à 1100°C, trempé eau. Polissage et attaque électrolytiques acide acétique + acide perchlorique.

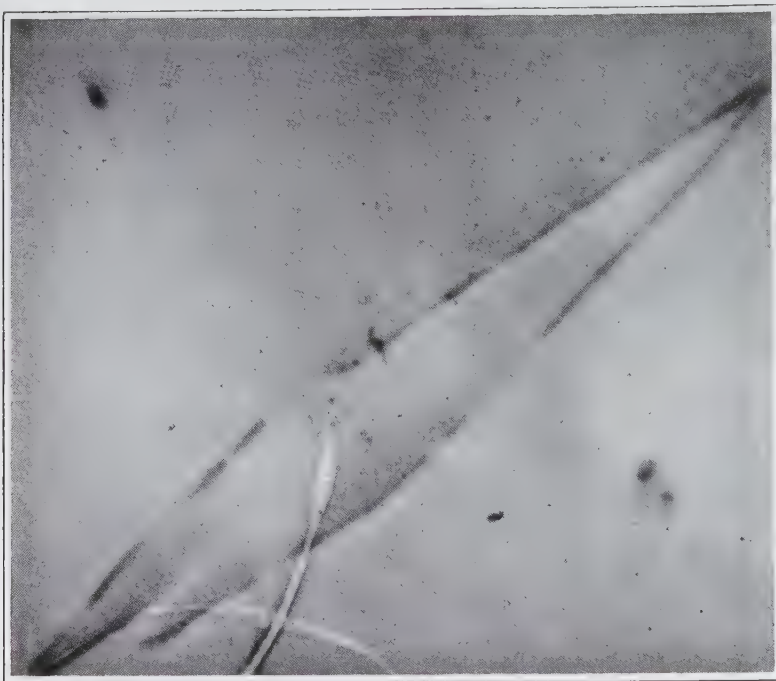


Fig. 43. — Microscopie électronique
G = 20.000

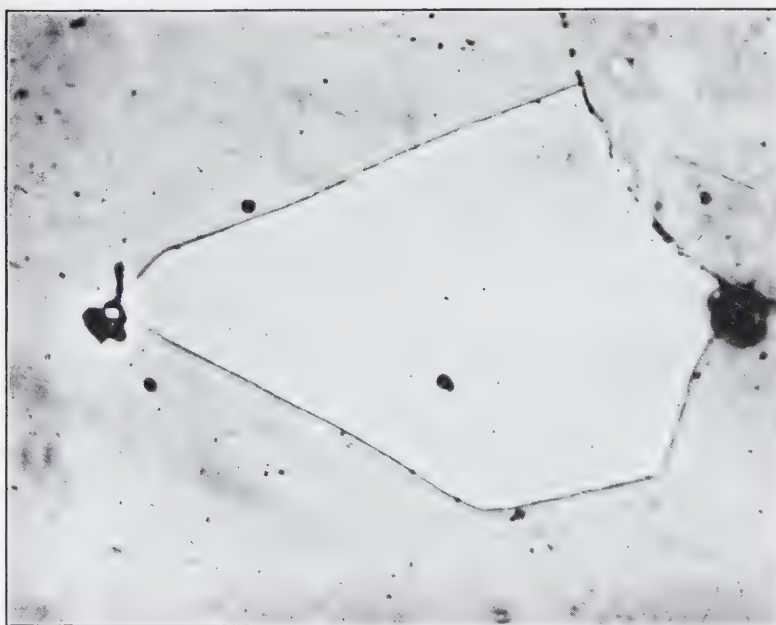
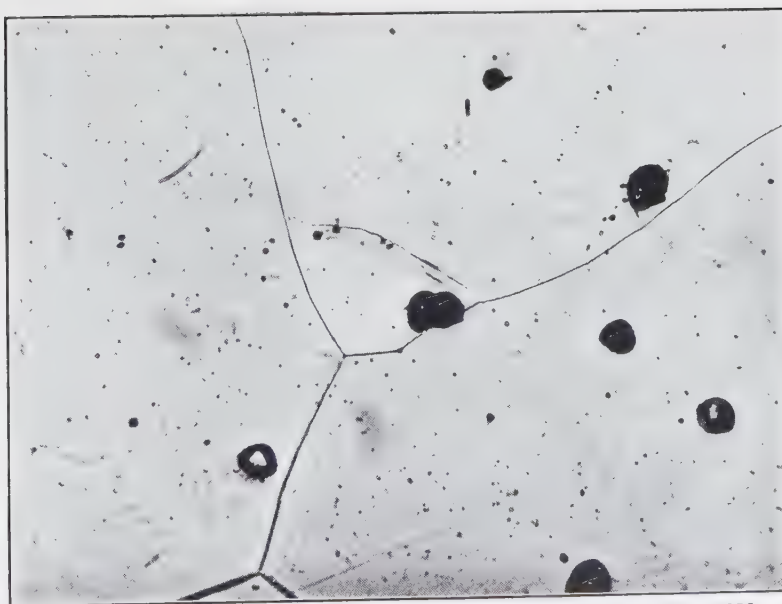
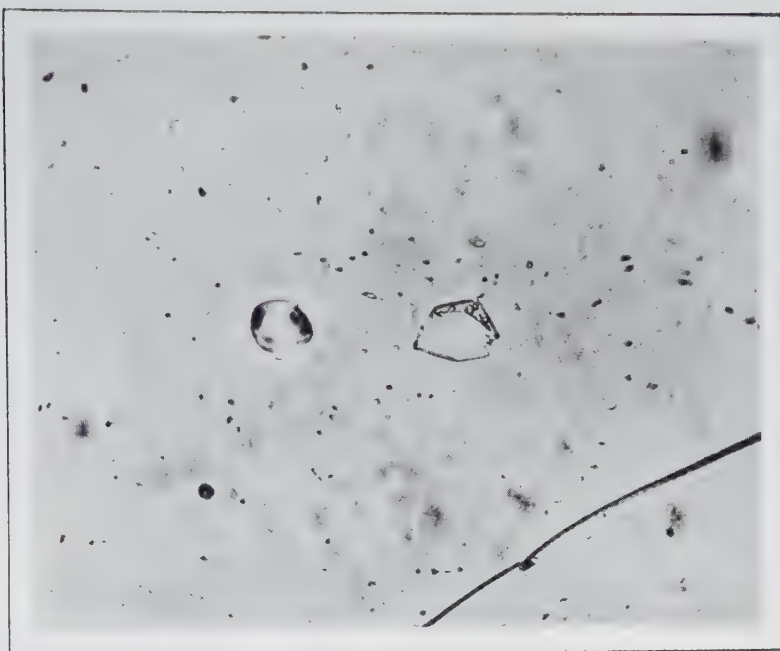


Fig. 44. — Microscopie optique.
G = 1800.
Attaque électrolytique
acide oxalique.

Fig. 43 et 44. — Grains σ dans un alliage à 46,52 % at. Cr après 2 h à 780°C.



G = 1350

*Fig. 45 et 46. — Alliage à 46,52 % at. Cr. Grains σ après 4 h à 780°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.*

Fig. 47.
G = 200.

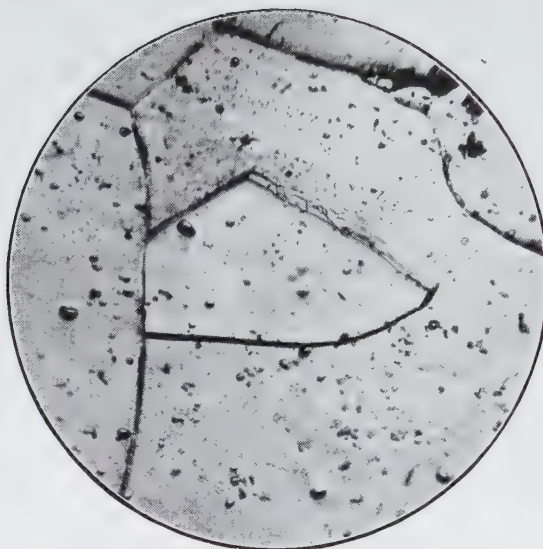


Fig. 48.
G = 200.

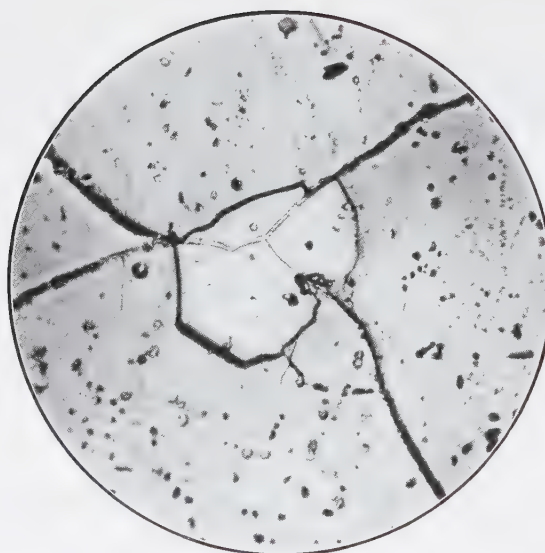
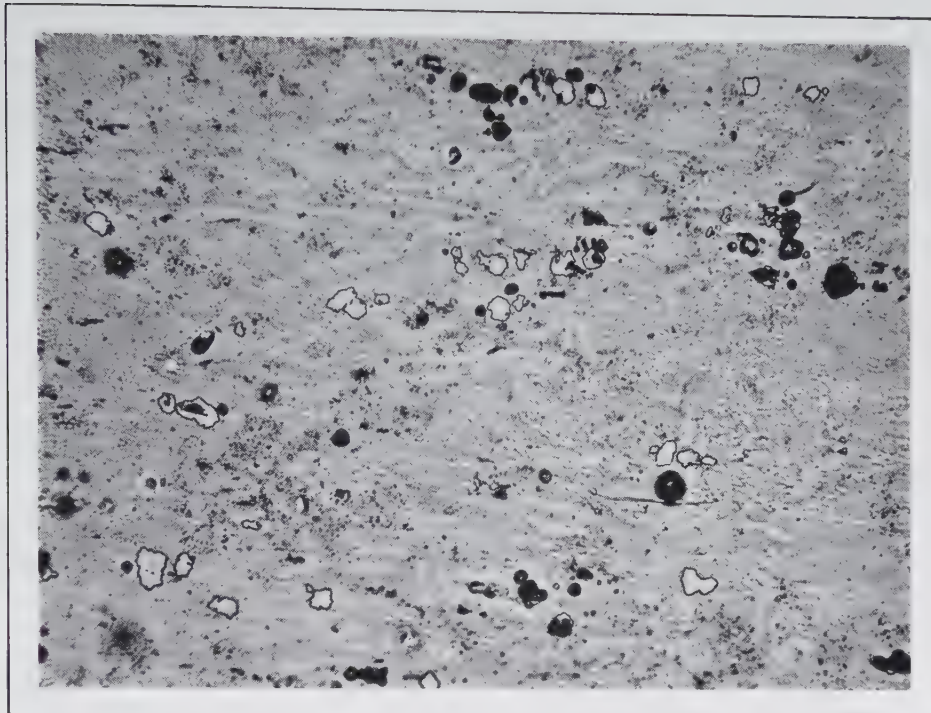
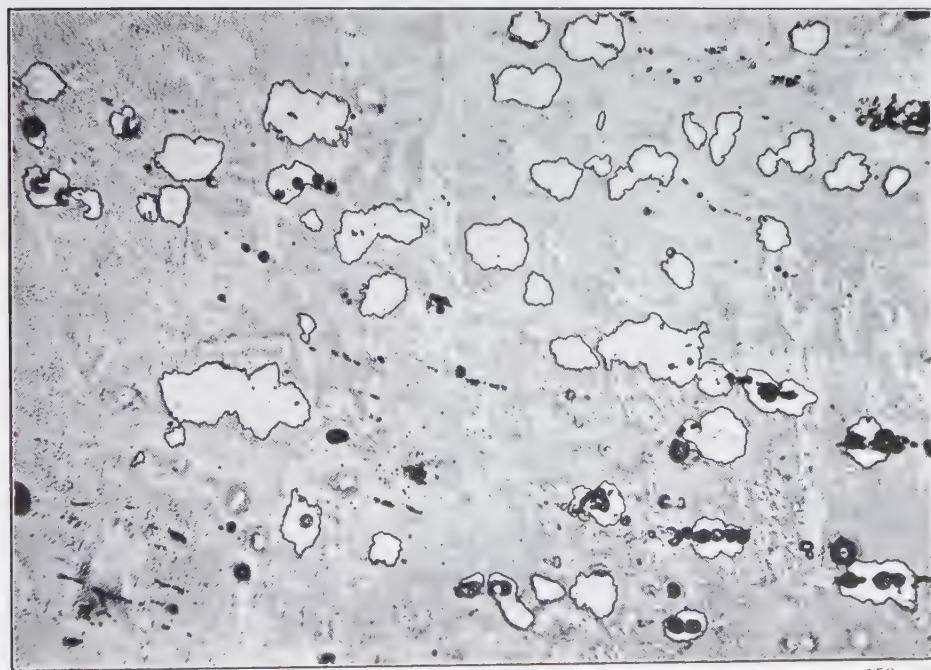


Fig. 47 et 48. — Alliage à 46,52 % at. Cr, grains σ après 7 h à 775°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.



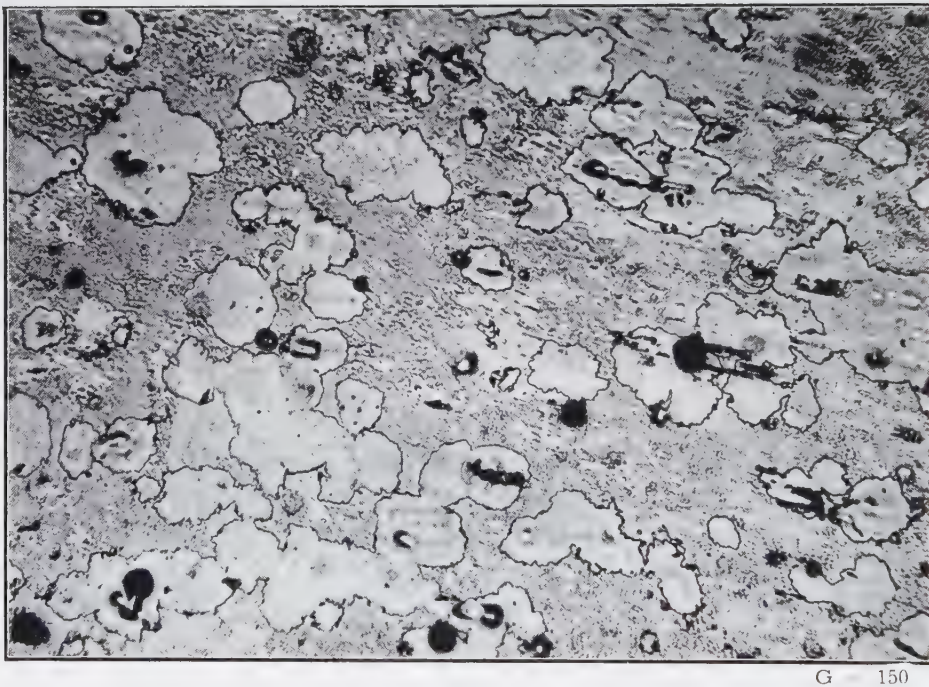
G = 150

Fig. 49. — Alliage à 48 % at. Cr. Attaque électrolytique acide oxalique.
Grains σ après 15 mn à 650°C, dans une matrice α écrouie.



G 150

Fig. 50. — Alliage à 48 % at. Cr. Attaque électrolytique acide oxalique.
Grains σ après 30 mn à 650°C, dans une matrice α écrouie.



*Fig. 51. — Alliage à 48 % at. Cr. Attaque électrolytique acide oxalique.
Grains σ après 45 mn à 650°C, dans une matrice α écrouie.*

Fig. 52.
G = 550

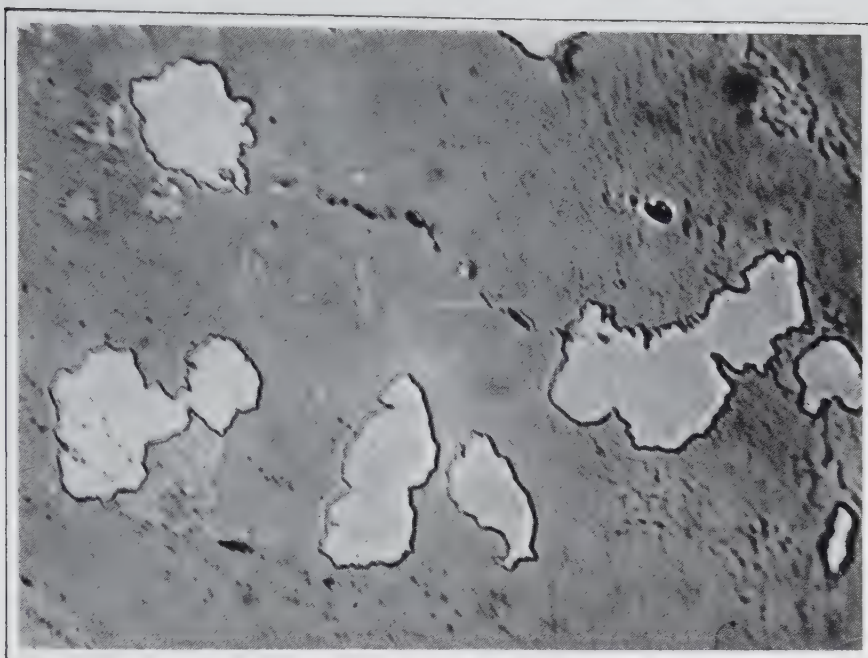


Fig. 53.
G = 850

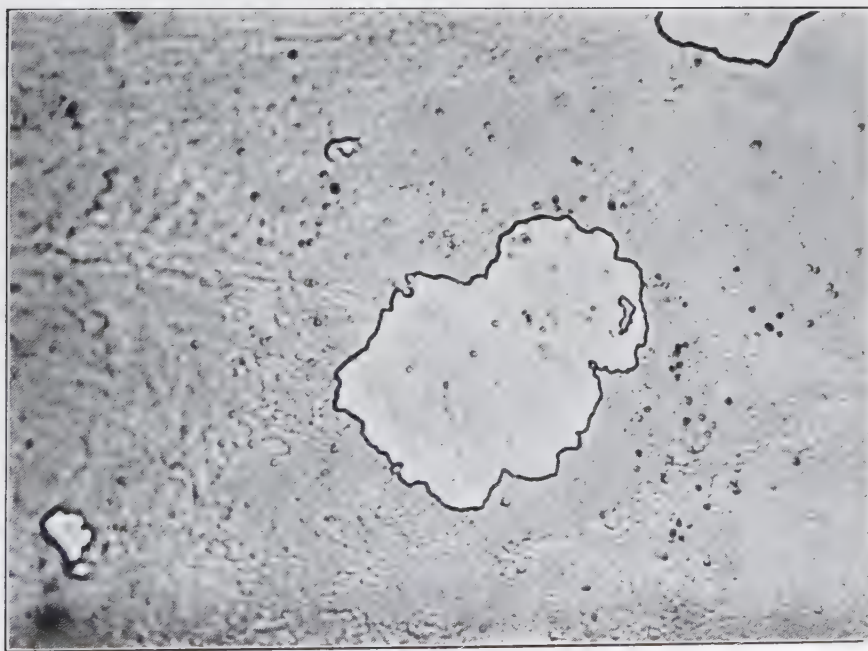


Fig. 52 et 53. — Alliage à 48 % at. Cr. Grains σ après 30 mn à 650°C.
Attaque électrolytique acide oxalique (matrice α écrouie).

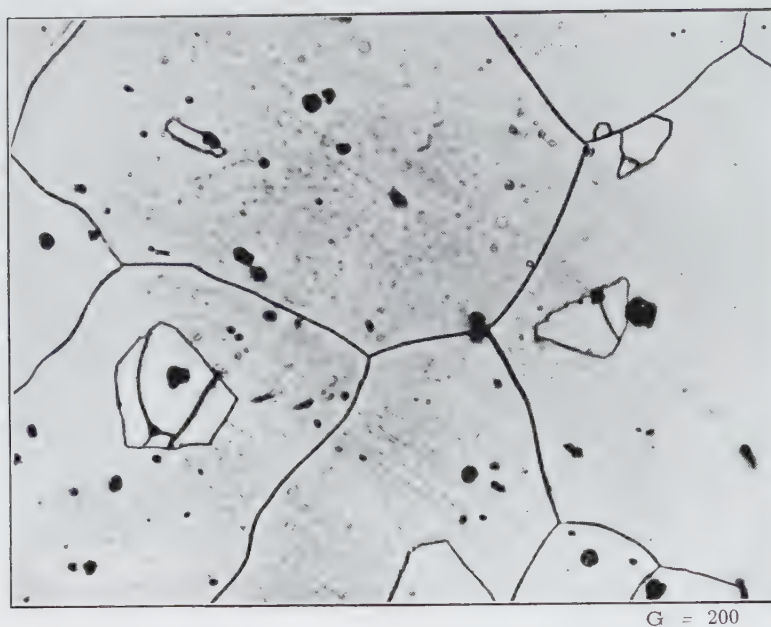


Fig. 54. — Alliage à 44.80 % at. Cr. Grains σ dans la matrice α après 4 h à 780°C. Attaque electrolytique acide oxalique.



Fig. 55. — Alliage à 46.52 % at. Cr. Grains σ après 2 h à 750°C. Polissage au papier émeri.

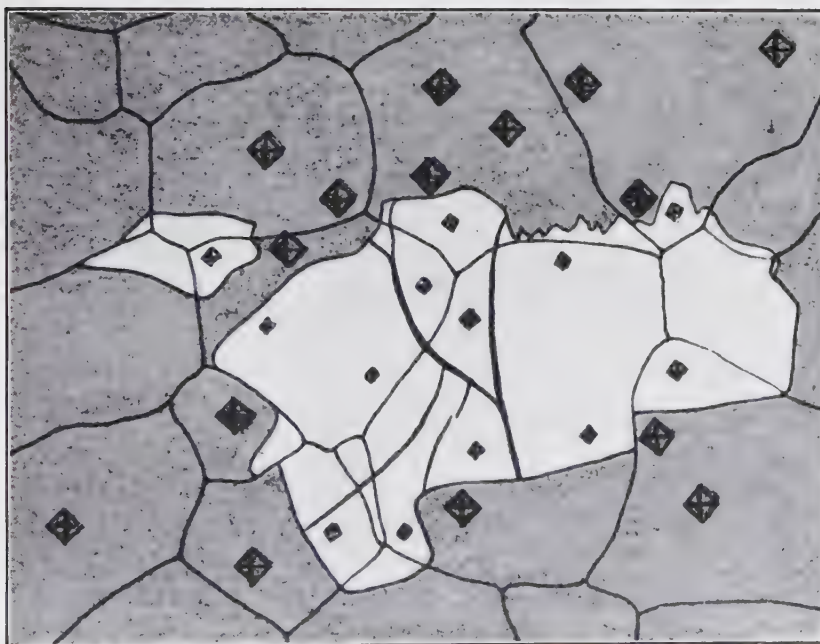
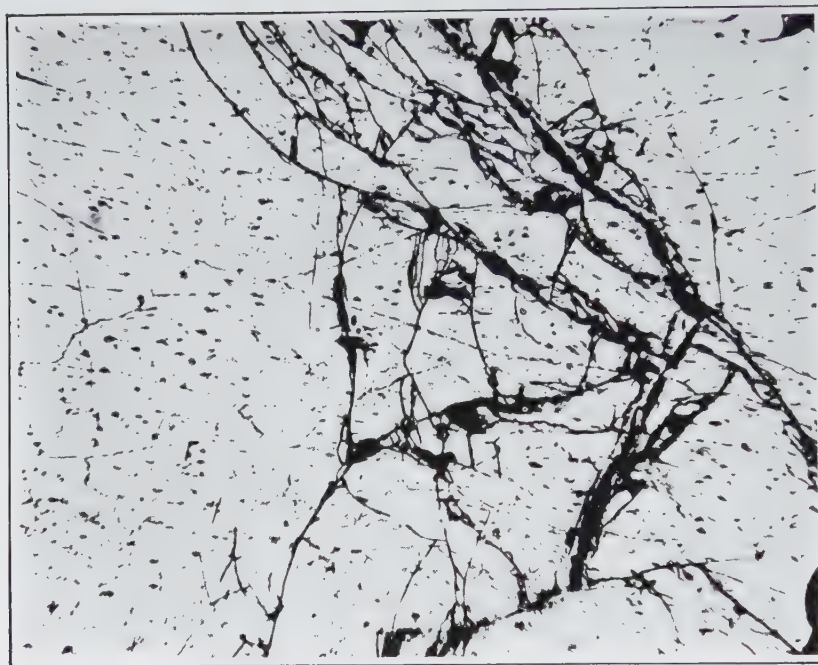
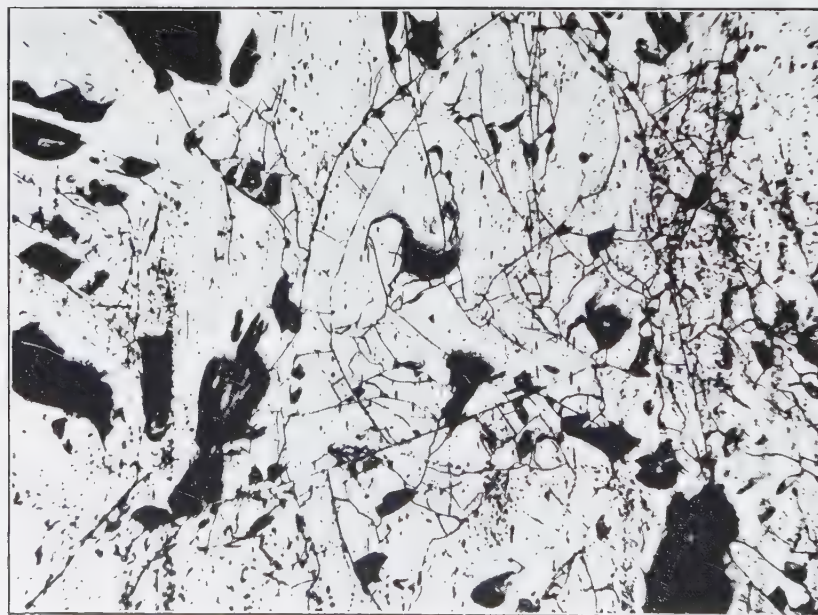


Fig. 56 — Identification de σ par microdureté
 Dureté α $\blacklozenge$ moyenne 233 Vickers
 Dureté σ $\blacklozenge$ moyenne 755 Vickers
 Traitement de 7 h à 775°C
 Attaque électrolytique acide oxalique



G = 200

Fig. 57. — Alliage à 50,58 % at. Cr après 79 h à 800°C.
Polissage et attaque électrolytiques acides acétique et perchlorique.



G = 200

Fig. 58. — Alliage à 49,68 % at. Cr après 510 h à 800°C.
Polissage et attaque électrolytiques acides acétique et perchlorique

Fig. 59.
G = 750

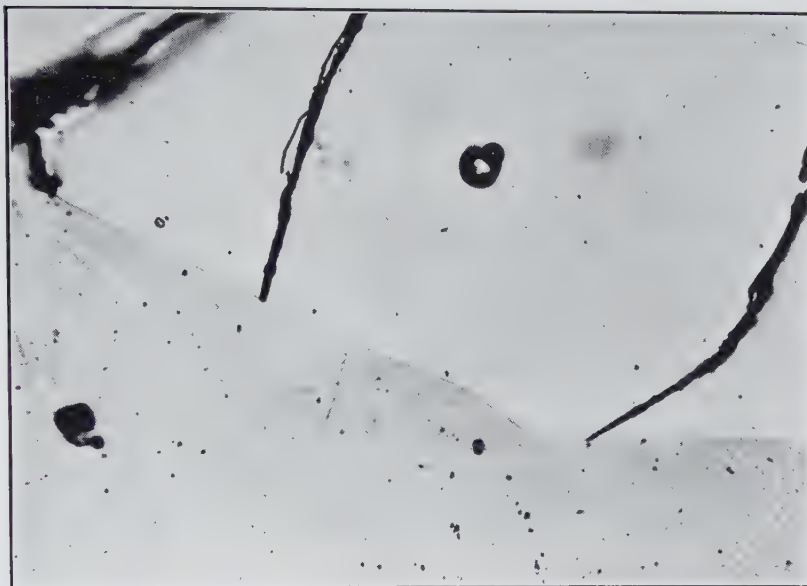


Fig. 60.
G = 400

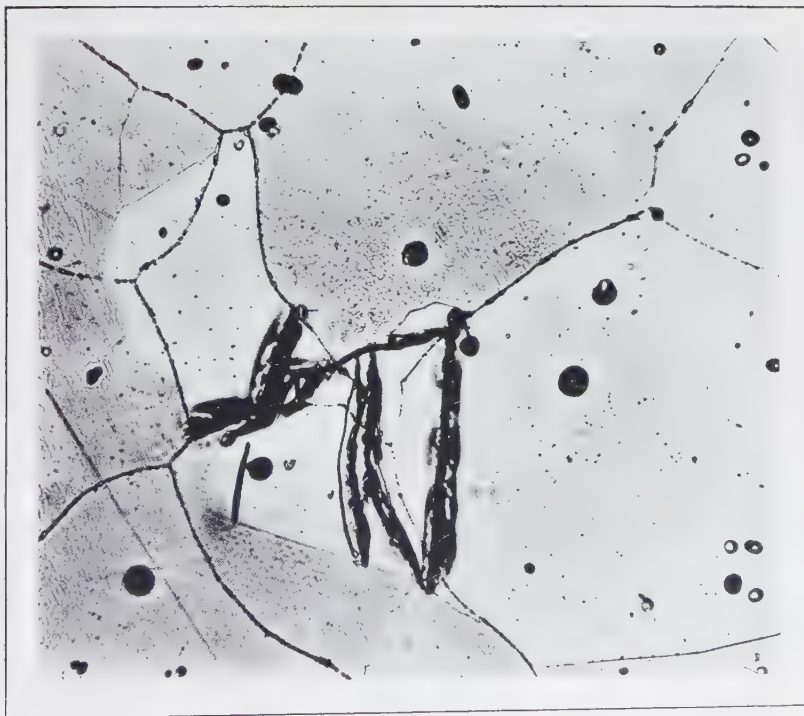


Fig. 59 et 60. — Alliage à 46,52 % at. Cr après 20 h à 780°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.

Fig. 61.
G 2000

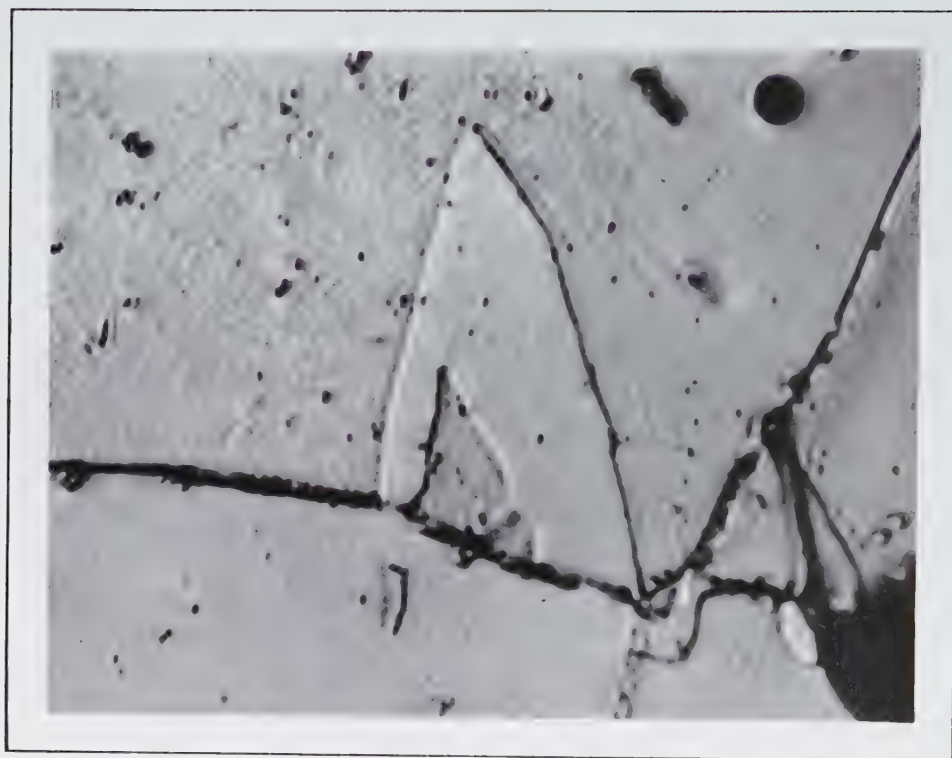


Fig. 62
G 2000



Fig. 61 et 62. — Alliage à 46,52 % at. Cr après 16 h à 730 °C
Attaque électrolytique acide oxalique.

Fig. 63.
G = 200

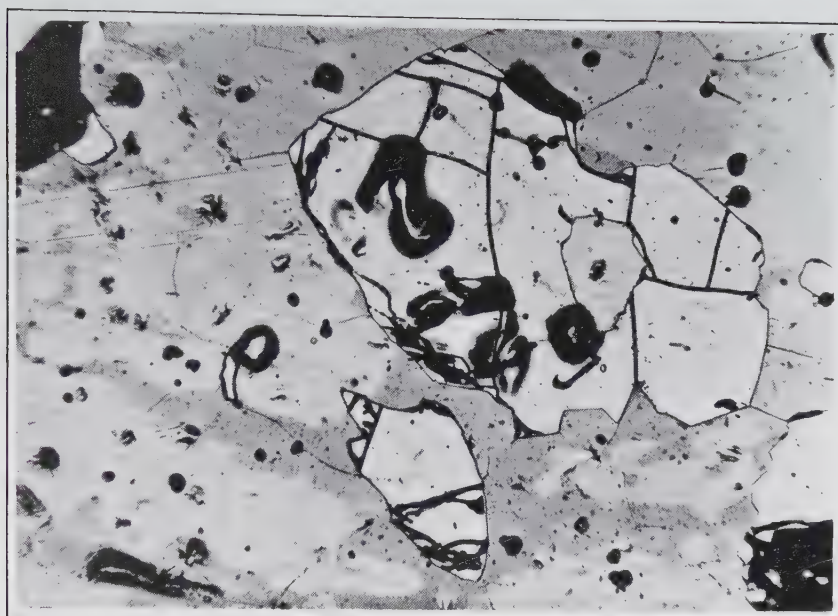


Fig. 64.
G = 200

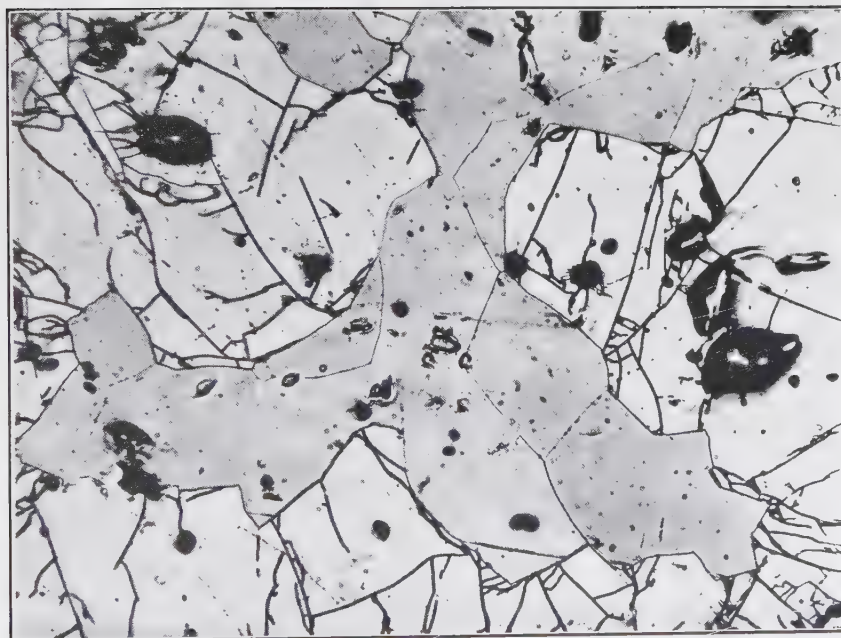
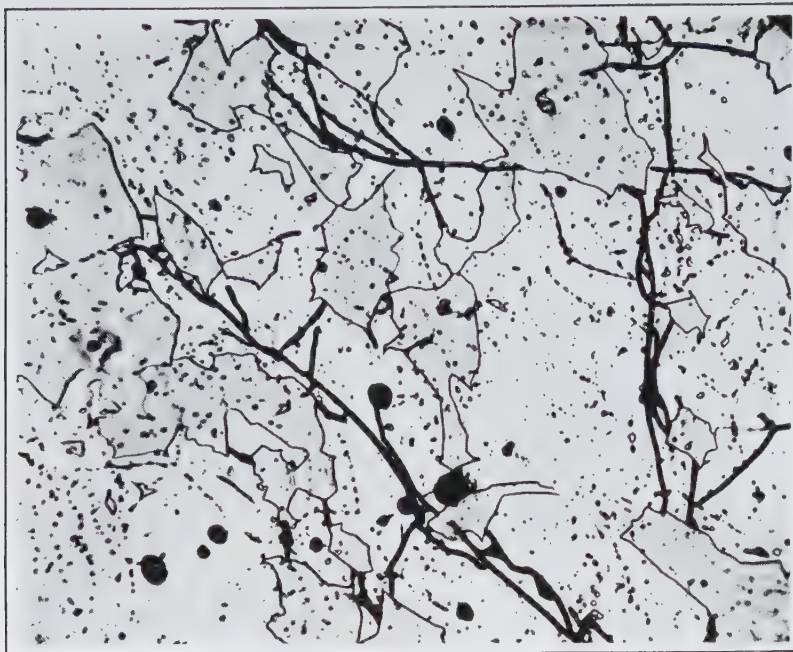
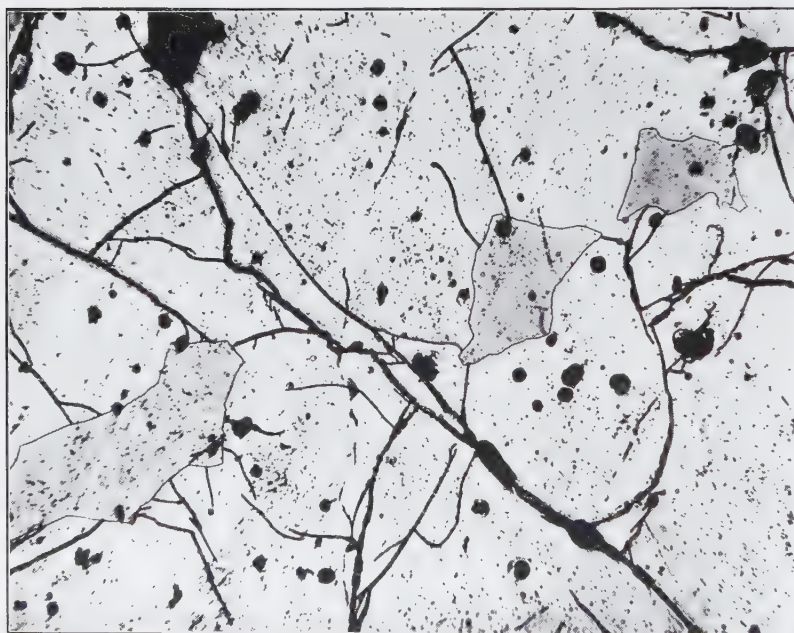


Fig. 63 et 64. — Alliage à 42,88 % at. Cr après 2 h à 750°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.



G = 200

Fig. 65. — Alliage à 49,68 % at. Cr après 2 h à 780°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.



G = 600

Fig. 66. — Alliage à 43,86 % at. Cr après 2 h à 735°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.

Fig. 67.
G 300

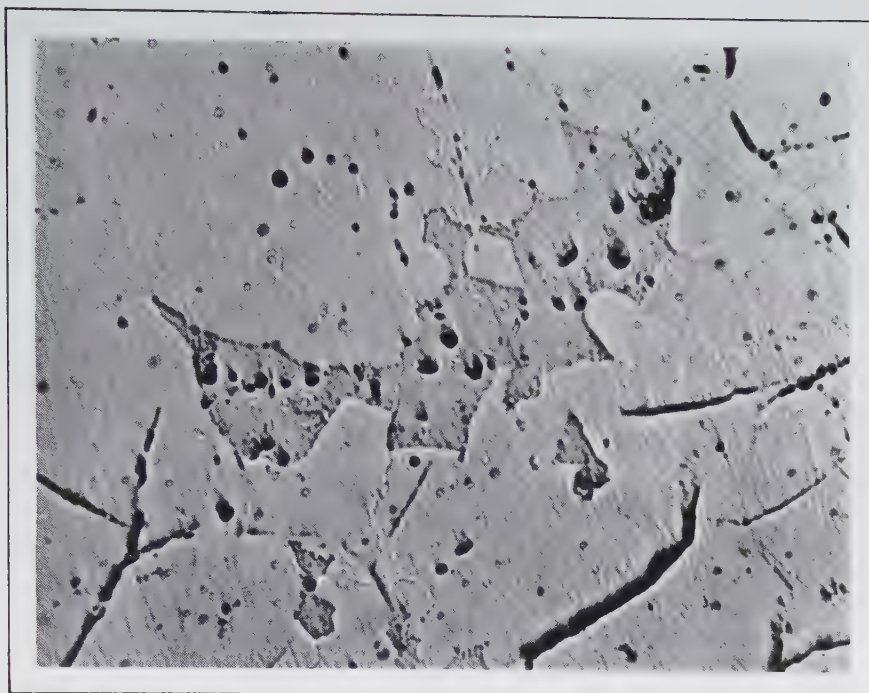


Fig. 68.
G 300

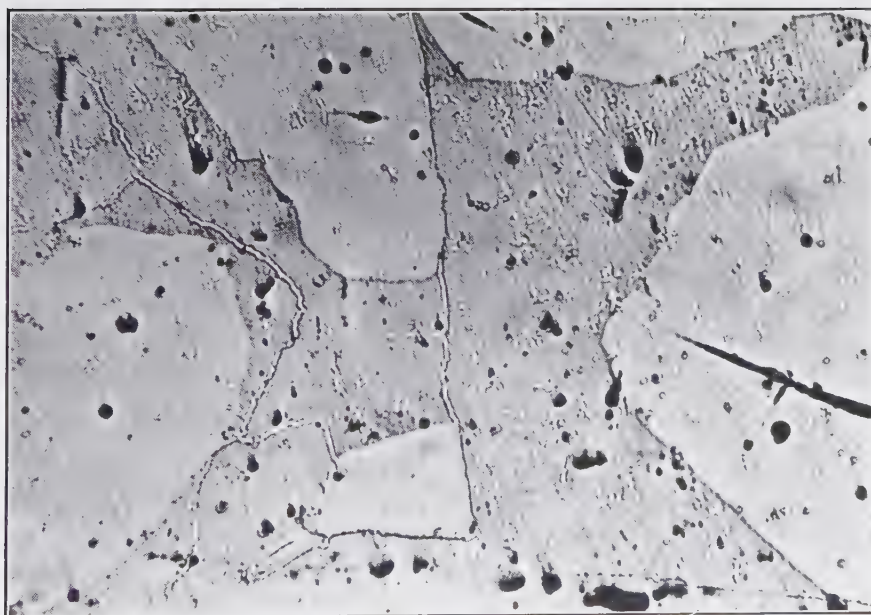


Fig. 67 et 68. — Alliage à 44,5 % at. Cr après 4 h à 750°C.
Polissage bas-relief à l'alumine.

Fig. 69.
G 300

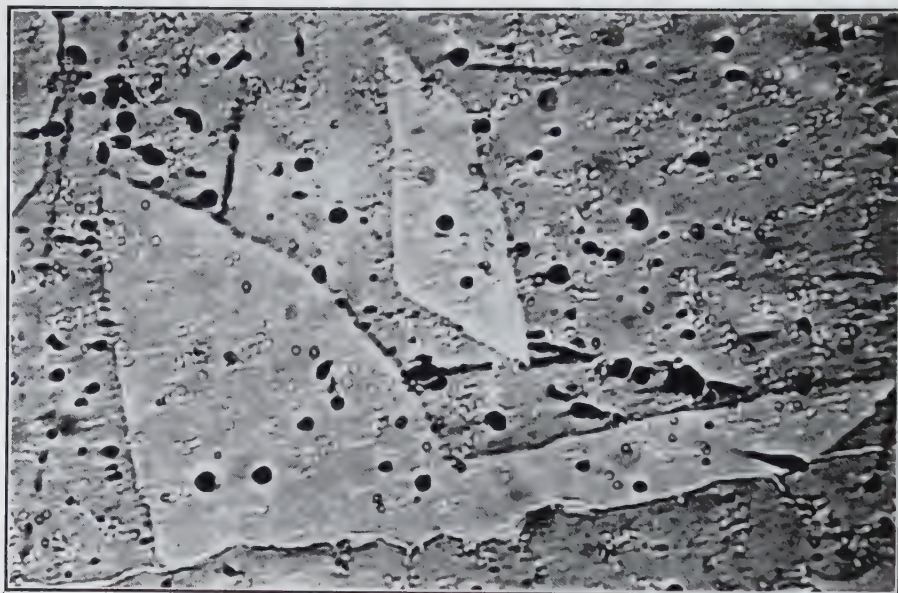


Fig 70.
G 300

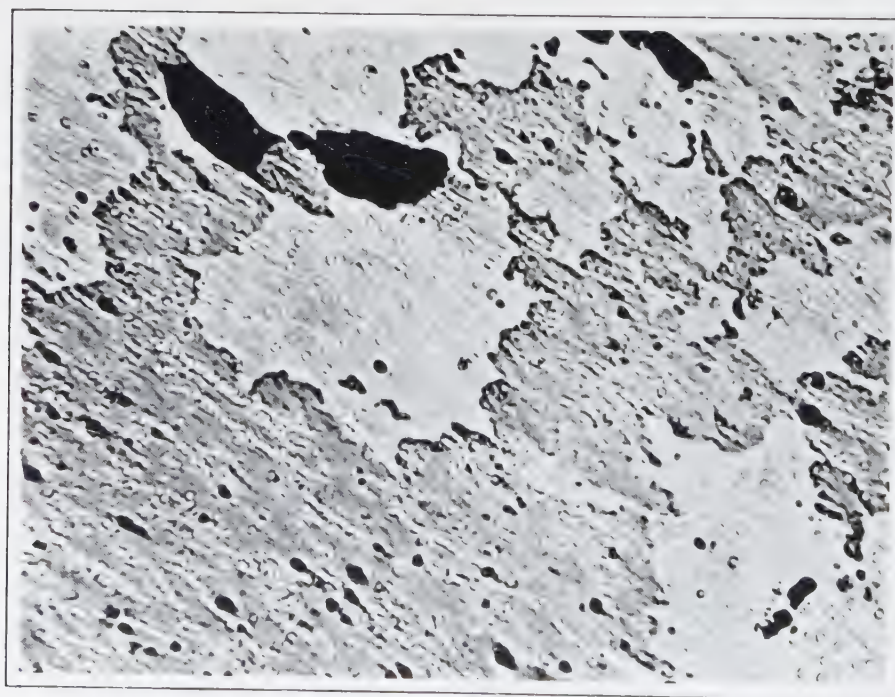
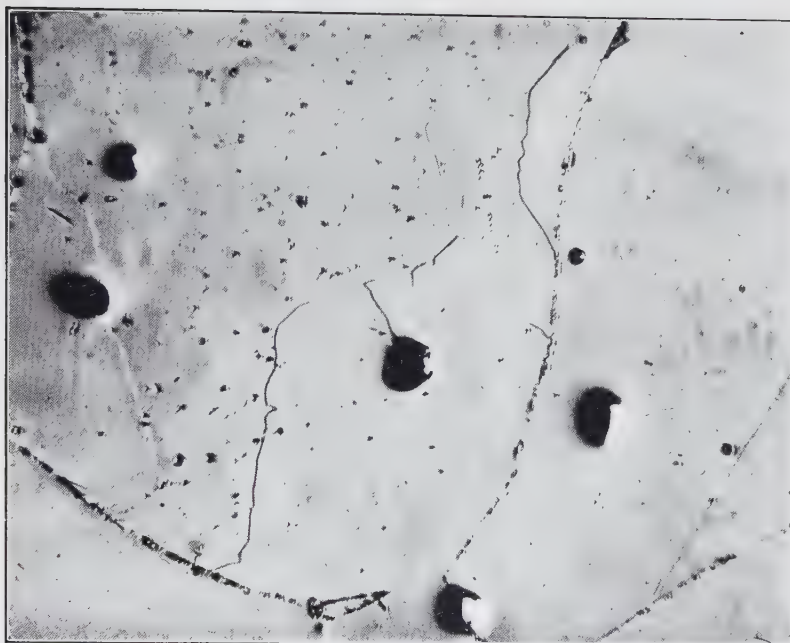


Fig. 69 et 70 Allages à 44,50 % at Cr (n° 69) et à 50,58 % at Cr (n° 70)
après 4 h à 750 °C Polissage bas relief



G — 750

Fig. 71. — Alliage à 46,52 % at. Cr après 16 h à 780°C.
Attaque électrolytique acide oxalique.

Fig. 72.
G = 200

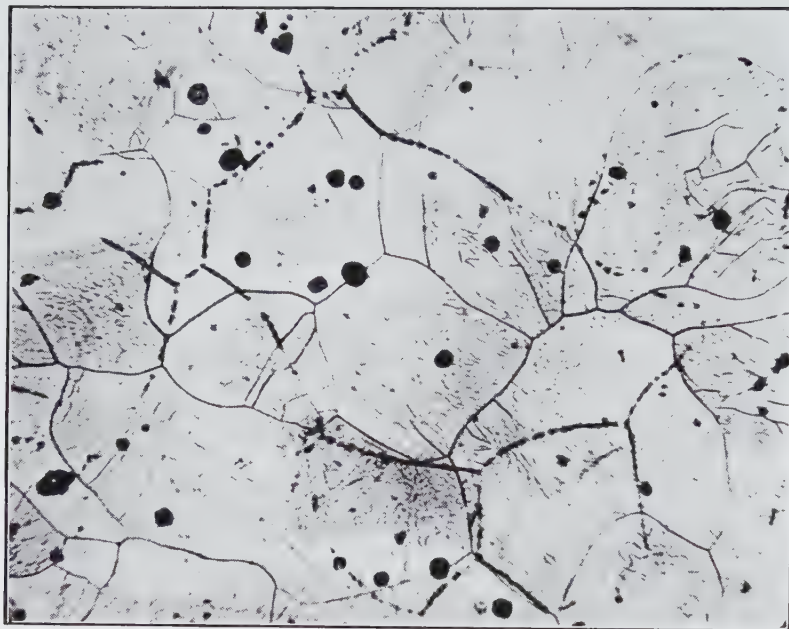


Fig. 73.
G = 500

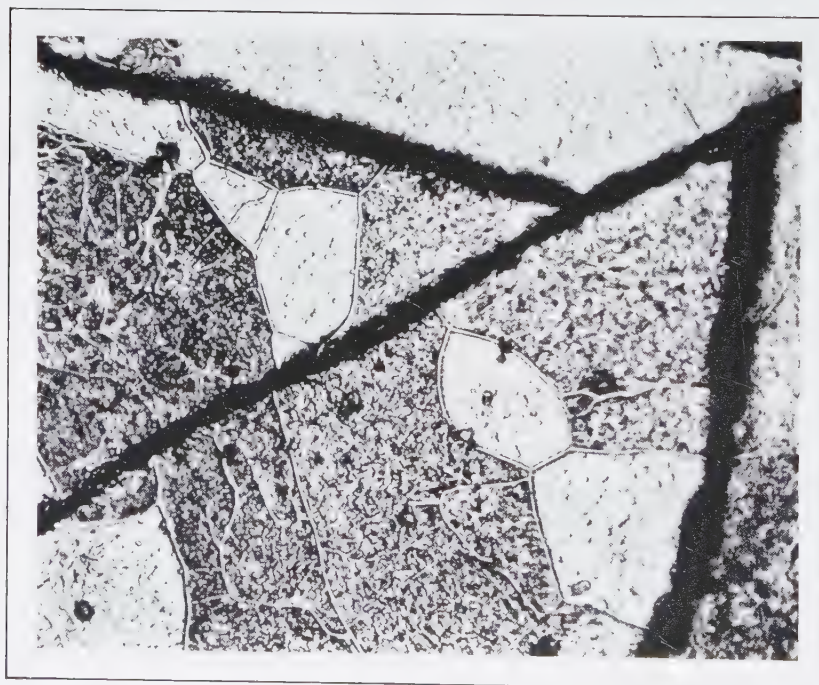


Fig. 72 et 73. — Alliage à 46,52 % at. Cr retransformé en phase α après 1 h à 950°C.
Polissage et attaque électrolytiques acides acétique et perchlorique.

Fig. 75.
G = 220

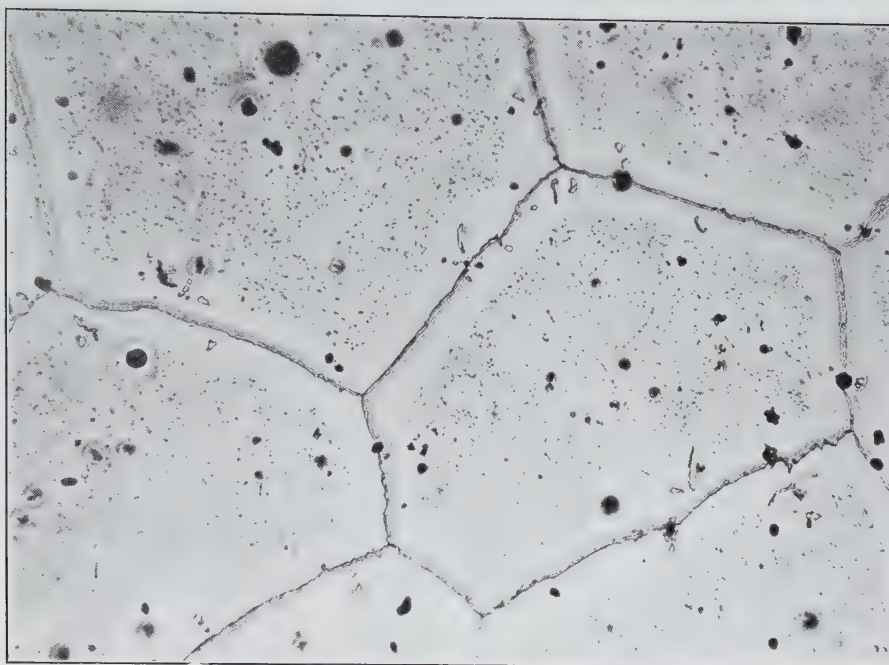


Fig. 74.
G = 220

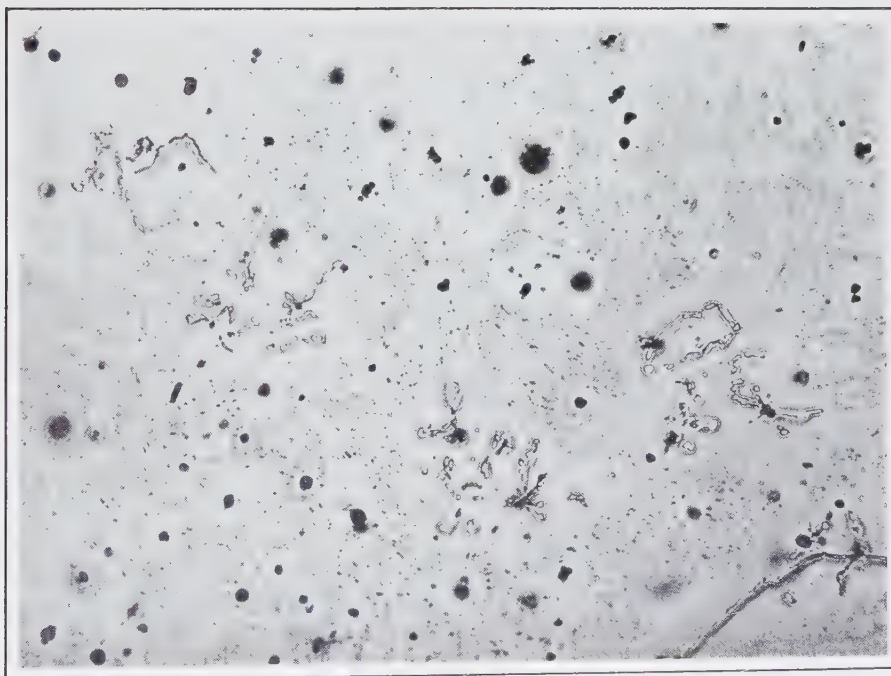


Fig. 74 et 75. — Alliage à 32,8 % at. Cr après 50 h à 650°C. Précipités σ .
Polissage et attaque électrolytiques.

Fig. 76.
G = 1000

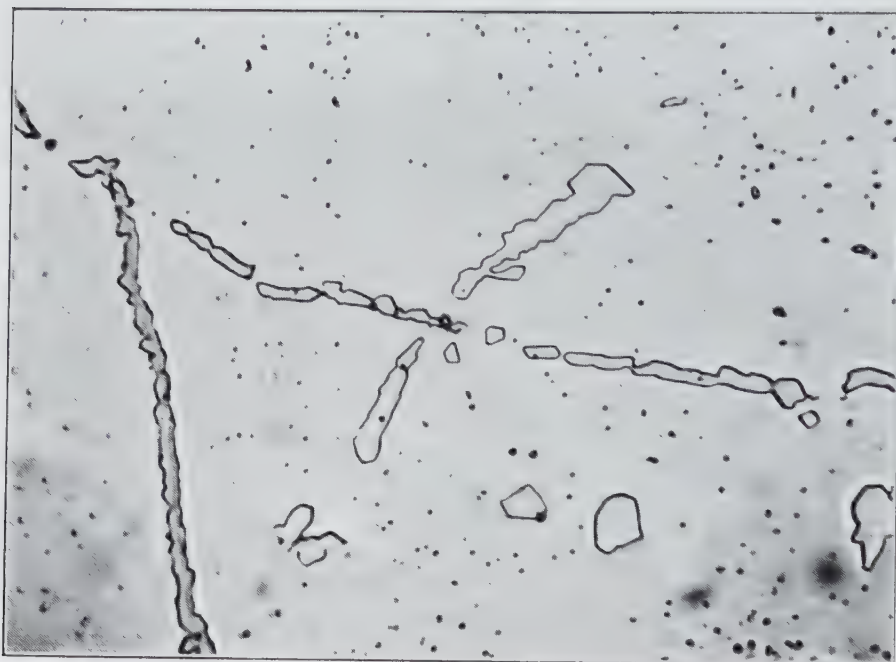


Fig. 77
G = 1200

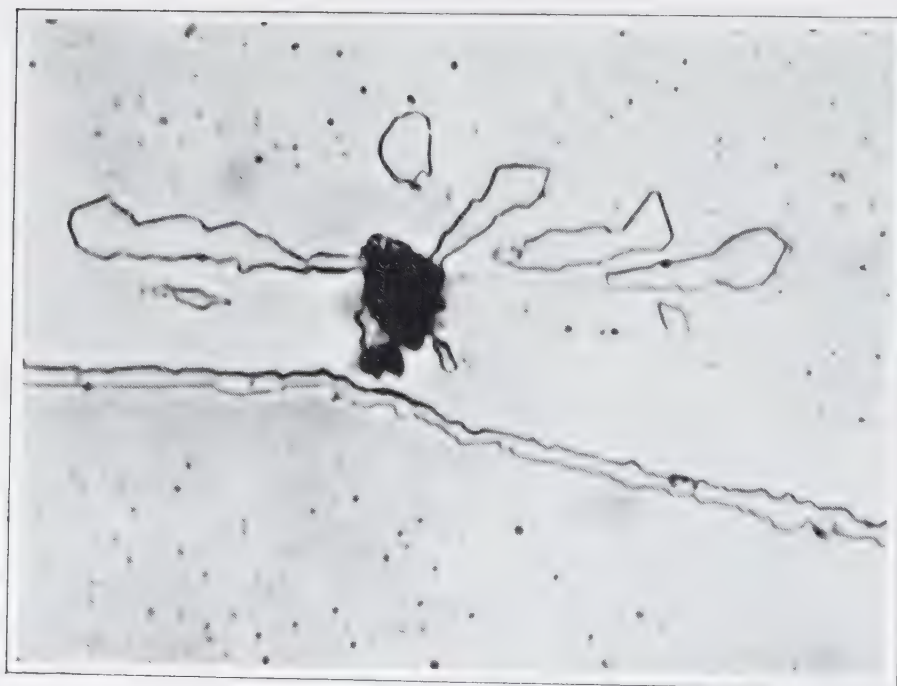


Fig. 76 et 77. Alliage à 32,8 at. Cr après 50 h à 650°C. Grains γ dans une matrice α . Polissage et attaque électrolytique.

Fig. 78.
G = 1200

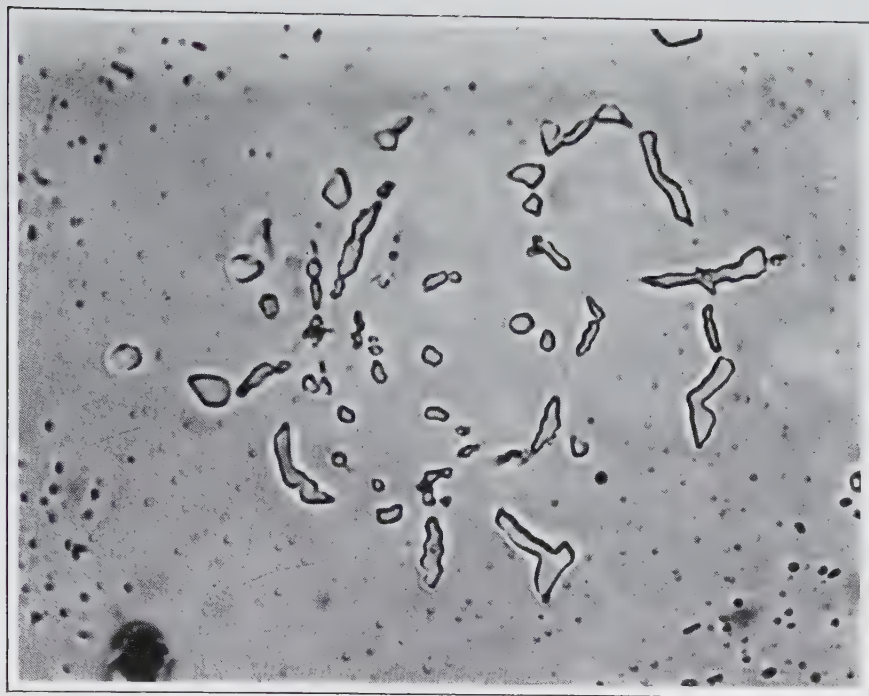
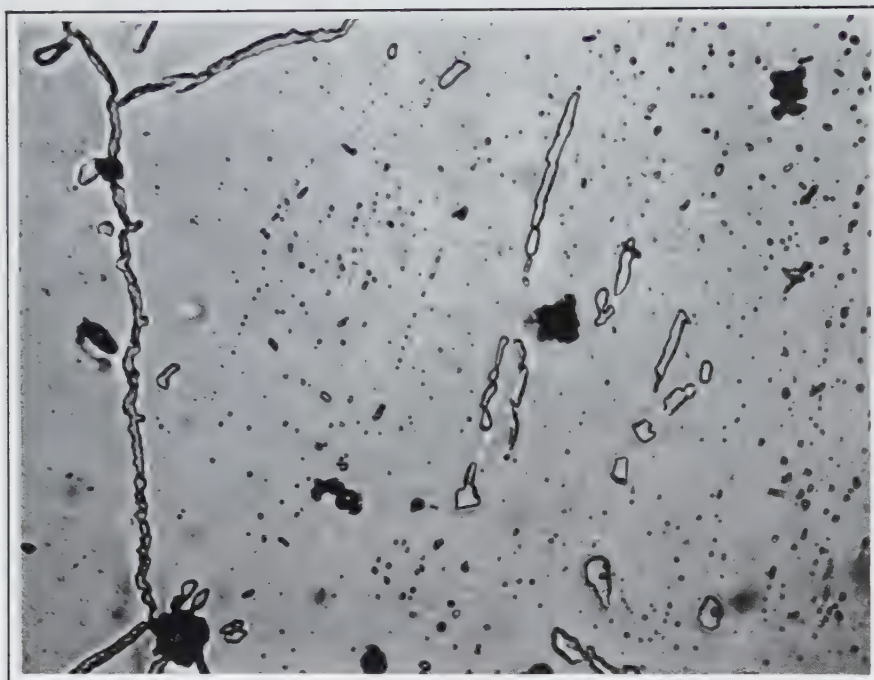


Fig. 79.
G = 1200

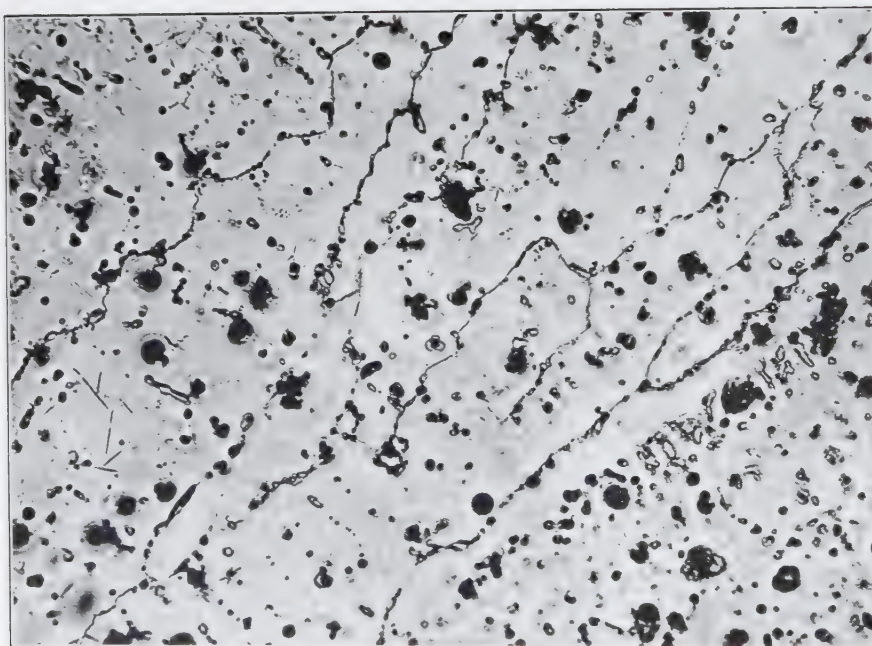


Fig. 78 et 79. — Alliage à 32,8 % at. Cr après 50 h à 650°C.
Petits grains σ dans un gros grain α . Polissage et attaque électrolytiques.



G = 600

Fig. 80. — Alliage à 32,8 % at. Cr après 50 h à 650°C. Grains σ dans la matrice ferritique.



G = 220

Fig. 81. — Alliage à 58,76 % at. Cr après 100 h à 650°C. Précipitation σ . Polissage et attaque électrolytiques.

Fig. 82.
G = 550

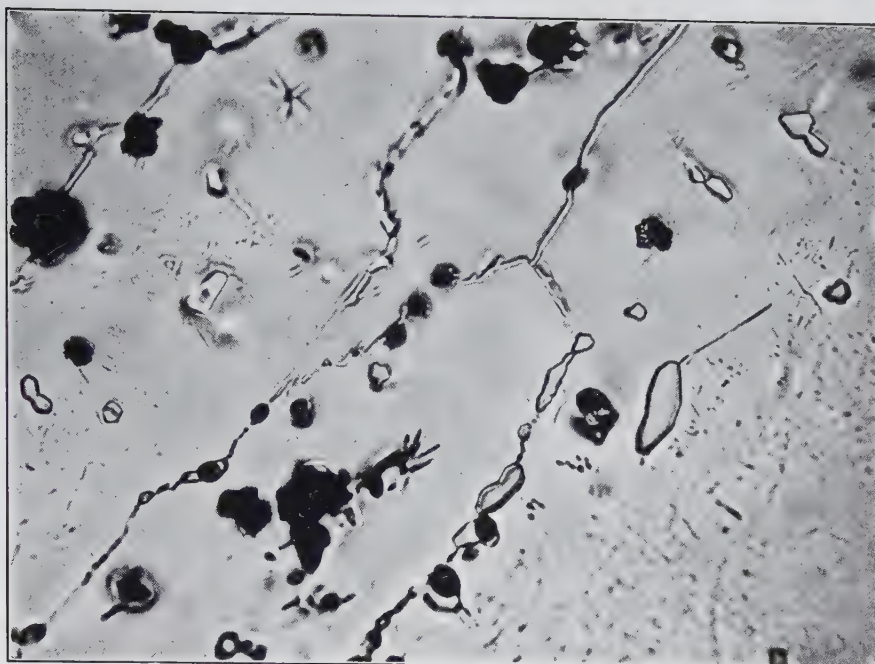


Fig. 83.
G = 850

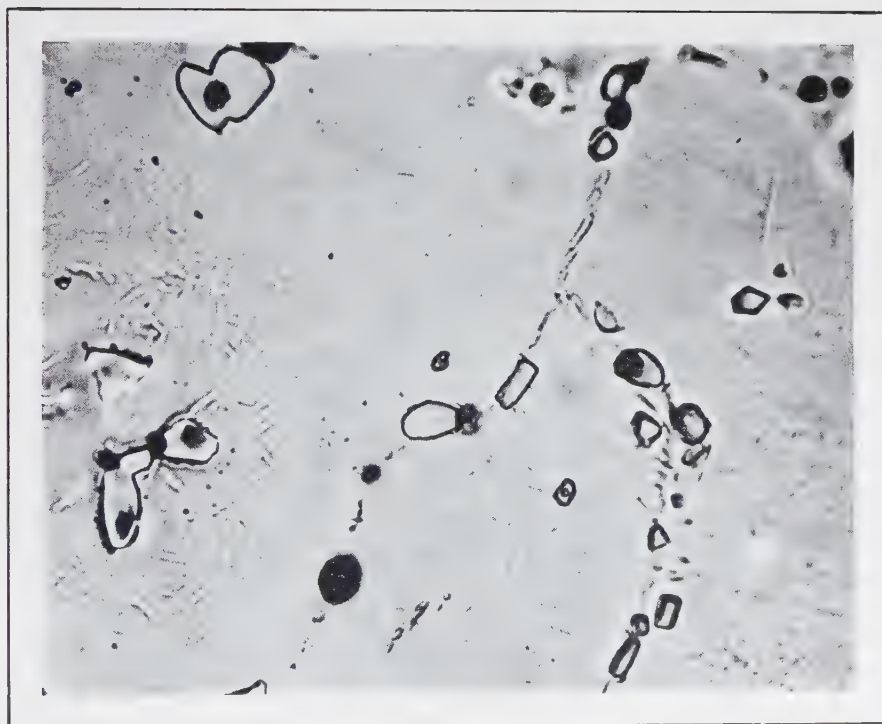


Fig. 82 et 83. — Alliage à 58,75 % at. Cr après 100 h à 650°C ($\alpha + \sigma$).
Polissage et attaque électrolytiques.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Applications récentes des rayons X à l'étude des métaux

Paris, le 12 juin 1955.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

Vu et permis d'imprimer.

Paris, le 12 juin 1955.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

EDITÉ PAR LE
CENTRE DE DOCUMENTATION SIDERURGIQUE
(C. D. S.)

6, Rue de Lota, PARIS (16^e)
Tél. : PAS. 26-61
